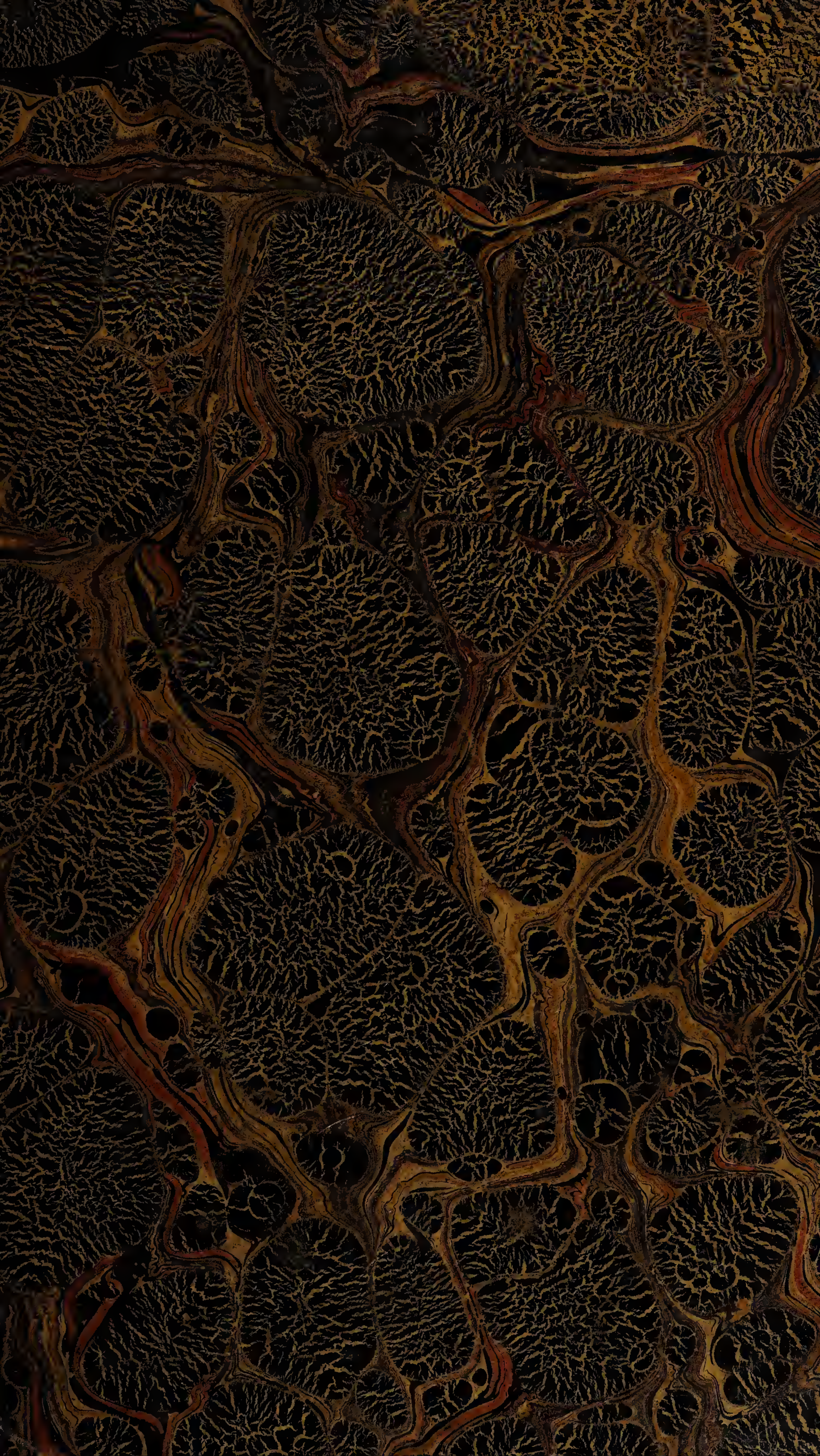


Uebersicht
der
wichtigsten Erfahrungen
im
Felde der Toxicologie
besonders der chemisch-gerichtlichen Untersuchungen

durch eine große Reihe eigener Beobachtungen, über den Einfluß vegetabilischer und thierischer Substanzen auf metallische Gifte, bereichert.

Herausgegeben
von
Dr. Ernst Witting,
Apotheker in Höxter, Mit-Director des nordteutschen Apotheker-Vereins, der pharmaceutischen Gesellschaft zu St. Petersburg, wie auch der Societät für medicinische Chemie in Paris, und mehrerer andern naturwissenschaftlichen Vereine Correspondenten und Ehrenmitgliede.

Mit einem Vorwort
von
Dr. Friedrich Stromeyer,
Hofrathe und Professor der Chemie und Pharmacie in Göttingen ꝛc. ꝛc.

Erster Band.

Mit einem Kupfer.

Hannover, 1827.
Im Verlage der Hahnschen Hof-Buchhandlung.

Vorwort.

Das vortreffliche Werk von Orfila über Toxicologie hat aufs Neue die Aufmerksamkeit der Naturforscher für diesen Gegenstand geweckt, und besonders die Chemiker aufgemuntert, neue Untersuchungen über die Ausmittelung der Gifte, in Fällen einer dadurch verursachten Vergiftung, anzustellen. — Da dieser Theil der analytischen Chemie, ungeachtet seiner großen Wichtigkeit für gerichtliche Medicin, bisher noch wenig bearbeitet ist, so ist es daher um so erfreulicher, daß jetzt mehrere sehr geachtete Chemiker sich mit demselben beschäftigen. — Die Schwierigkeiten, welche indessen mit Untersuchungen dieser Art verknüpft sind, und die mannichfaltigen Täuschungen, welche dabei vorfallen können, machen es aber auch durchaus nothwendig, daß die zur Auffindung von Giften ausgemittelten und in Vorschlag gebrachten

Methoden wiederholt auf das sorgfältigste und unter abgeänderten Umständen geprüft werden, da bei der Anwendung derselben in gerichtlichen Fällen gar zu viel von der Zuverlässigkeit derselben abhängt, und sie in dieser Beziehung ohne allen Werth sind, wenn dadurch nicht mit völliger chemischer Evidenz die Gegenwart oder Abwesenheit eines Gifts erwiesen werden kann. Dieses läßt sich aber nur durch die vereinten Bemühungen Mehrerer erreichen; daher auch ein jeder Beitrag zur Erreichung dieser wichtigen Lehre sehr dankenswerth ist, sobald er nicht bloß Zusammenstellungen der schon bekannten enthält.

Hierauf vertrauend, hofft auch der Verfasser des vorliegenden Werks, der bereits als ein in diesen Untersuchungen gewandter Chemiker bekannt ist, keiner Entschuldigung zu bedürfen, daß er die Schriften über Toxicologie mit einer neuen vermehrt hat.

Göttingen im Merz 1826.

Fr. Stromeyer.

Vorrede.

Bei Erblickung dieses Werks möchte vielleicht ein großer Theil des ärztlichen und pharmaceutischen Publicums mir den Vorwurf machen wollen, daß bereits einige anerkannt gediegene Schriften über Toxicologie vorhanden sind und letztere umfassend abgehandelt seyn dürfte. Dieser möglichen Rüge will ich nur mit den Worten begegnen, daß ich allerdings glaube, in medicinischer Hinsicht sey die Sache genugsam verhandelt, und man habe gediegene Schriften darüber, jedoch könne dieses nicht so in chemischer Beziehung der Fall seyn, weil hier stets noch mehreres zu erörtern übrig bleibt, dieserhalb wählte ich auch den Titel „Uebersicht der neuesten und wichtigsten chemischen Erfahrungen im Felde der Toxicologie.“ Der Inhalt dieses Werkes wird mich rechtfertigen.

Das treffliche, jüngst erschienene Werk des achtungswürdigen Buchner, verdient mit Recht die theilnehmende Aufmerksamkeit, welche man demselben schenkte; es handelt die Giftkunde wahrhaft klassisch ab, und wird den Pharmaceuten in mehrfacher Beziehung von höherm Nutzen seyn, als die Werke Orfilas, Henkes, Remers, Metzgers, Roses, Gmelins u. s. w.: ich habe es daher mit zu dieser Ausarbeitung benutzt, und Manches daraus in gedrängter Kürze angeführt. Das Einzige, was daran noch zu erinnern seyn dürfte, ist, daß Buchner bei den Giften des unorganischen Reichs noch mehrfache Verbindungen hätte anführen können, die in den neuern Zeiten bekannt wurden. Ich habe diesen Mangel möglichst zu ergänzen gestrebt, und dieserhalb mit den bereits erschienenen Beobachtungen die zahlreichen eigenen aufgeführt, und hier war in der That noch Manches auszuforschen, wohin ich z. B. nur den Einfluß gewisser animalischer und vegetabilischer Substanzen auf die Gifte des Mineralreiches rechnen will; übrigens ist das Wichtigste der bisherigen Untersuchungen kurz mit bemerkt. In diesem Bande werde ich vorzüglich

die anorganischen Gifte abhandeln, und in einem zweiten die des organischen Reiches nachfolgen lassen, wobei zu bemerken ist, daß ich nicht auf das Therapeutische, sondern nur auf das Chemische Rücksicht nehme, und zwar deshalb, weil über die Wirkung der Gifte auf den thierischen Organismus es nicht an gediegenen Werken fehlt, deren Inhalt die Resultate eigener Nachforschungen ausmachen, wie z. B. Orfila's Handbuch. Daß ich hin und wieder neue Verbindungen aufgenommen habe, wird jeder billigen, weil diese zum Theil noch wenig bekannt sind, wie z. B. die silberknallsauren Salze, und ich mich mit deren Darstellung lange beschäftigte. Mit Recht können wir jene den corrosiven Silbersalzen anreihen. Ihre so eigenthümliche Beschaffenheit wird den Pharmaceuten interessant seyn. Nur die vornehmsten Verbindungen habe ich hier beschrieben, da in der That das Feld derselben zu groß für dessen Raum ist. Auch werden meine Versuche über die oxidirte Fettsäure und ihre metallischen Salze hoffentlich ebenfalls angenehm kommen.

Außer gedachter Reihe von Schriften gerichtlich-medicinischen wie auch chemischen Inhalts (in so weit sie

die besonderen Prüfungsmittel zur Erforschung der giftigen Substanzen anführen) benutzte ich auch die gediegenen pharmaceutisch-chemischen Zeitschriften, welche uns nicht selten in Auszügen mit Gegenständen der Giftkunde bekannt machen; wozu namentlich die von mannichfaltigem Interesse seyenden „Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde von Froriep" u. s. w. gehören.

In der Hoffnung, daß der gerichtliche Arzt und der Pharmaceut meiner Ausarbeitung einigen Beifall nicht versagen, und meine gute Absicht erkennen werden, erwarte ich geneigte Nachsicht, und Belehrung, wo ich fehlte.

Witting.

Einleitung.

§. 1.

Mit dem Namen der Giftkunde, Toxicologie (von Τοξικοῦ und λογος) bezeichnen wir die Lehre derjenigen Körper, welche, bei besonderen Gaben genossen, auf den thierischen Organismus verderbliche Eigenschaften äußern.

§. 2.

Daß übrigens der Name Gift, welchen man jenen Substanzen beilegt, auch von einer irrigen Seite genommen ist, geht hinlänglich aus dem Umstande hervor, wie so manches derselben als Heilmittel im Arzneischatze erscheint. Bloß die Gabe bestimmt hier die äußerste Grenze, und man pflegt daher schon des Wortes „Gift" sich zu bedienen, wenn eine Substanz in geringer Menge, entweder äußerlich oder innerlich mit dem thierischen Haushalte in Berührung gesetzt, zerstörende Eigenschaften herbeiführt. Mehr unberücksichtigt läßt man diejenigen Körper, welche ähnliche Resultate, nur bei größeren Gaben, zum Vorschein bringen, obgleich Schriftsteller neuerer Zeit, wie z. B. Orfila, anfangen, jene Klasse der Gifte sehr zu extendiren.

Anmerkung. So würde es sicher den ältern Naturforschern auffallen, z. B. unter die Klasse der Gifte das Kali, Natron, den Kalk, Salpeter u. s. w. gesetzt zu

sehen, sie, die nicht einmal mehrere Spießglanzpräparate darunter zählten und den Kermes wie auch den Goldschwefel rein als Arzneimittel betrachteten.

§. 3.

Das Studium der gesammten Arzneikunde, und namentlich die Physiologie, Pathologie und Anatomie werden zwar in Verbindung mit der höhern Chemie den Begriff eines Giftes fester stellen, doch ohnmöglich ist es, hier eine genaue Grenzlinie zu ziehen, ohne sich an äußere Formen, namentlich an eine gewisse Quantität u. s. w. zu binden. Verderblich erscheinen dem Organismus die meisten Arzneimittel, auch nicht selten bei außerordentlichen Quantitäten durch indirecte Wirkung und unzeitige Anwendung.

§. 4.

Diese indirecte Wirkung unterscheidet jedoch schon in vielen Fällen die Nahrungsmittel und andere Arzneisubstanzen von den bekannten Giften, welche vielfach direct schädlich wirken, und entweder momentan, oder doch baldigst Zerstörungen in den Functionen des Lebens herbeiführen. Hier ist es nun vorzüglich das Forum der Chemie, welches die nähere Erkenntniß zu veranlassen im Stande ist. — Diese Wissenschaft, die dem medicinischen Studium unumgänglich beigesellt seyn muß, wenn sichere Resultate gewünscht werden sollen, wird die Art und Weise berücksichtigen, unter denen ein Körper als angenommen „giftig" erscheint. Häufig hängt dieses von der Zusammensetzung seiner Bestandtheile ab.

§. 5.

Die Zusammensetzung oder chemischen Mischungstheile eines

Körpers üben entschiedenen Einfluß auf dessen „Kräfte" aus, welche wir ebenfalls bei den Giften, hauptsächlich bei denen des Mineralreiches, annehmen können. Höchst merkwürdige und interessante Beobachtungen werden auf diese Art dem Forscher zu Theil. Substanzen, die im isolirten Zustande entweder als schwächeres, oder auch indirectes Gift wirken, können als Solches vom ersten Range erscheinen, wenn sie mit Stoffen in Berührung gesetzt werden, die man nicht einmal als Gift anzuerkennen sich verpflichtet hält.

Anmerkung. Wie verschieden ist nicht die Wirkung des regulinischen Quecksilbers von derjenigen des oxidirten, mit Salzsäure verbundenen Metalls. Ferner hierher gehörig, Spießglanz-Metall und oxidulirtes Spießglanz, Arsenik und dessen verschiedene Oxide. Besonders herrschen Unterschiede unter gewissen Säuren in der Vereinigung mit alkalischen Stoffen, als: schwefelsaurer Baryt, salzsaurer und salpetersaurer Baryt u. s. mehr. — Es ist hier nicht zu leugnen, daß oftmals die mindere oder größere Löslichkeit mitwirket.

§. 6.

Die Gifte des vegetabilischen Reichs haben in der neuern Zeit durch die Entdeckung der Alkaloide oder eigenthümlichen Substanzen der Pflanzen sehr am Umfange zugenommen. Während wir sonst das narkotische Gift, z. B. über eine Klasse von Pflanzen im Allgemeinen ausdehnten, sind wir durch jene phytochemischen Resultate gezwungen, uns mehr an die einzelnen genera, ja Species zu halten, und die festen Principe abzuhandeln. Hier fängt Lindbergson schon an, verschiedene derselben als nicht existirend zu betrachten. Auch Döbbereiner ist derselben Meinung.

§. 7.

Durch die trefflichen Versuche Orfila's, in so weit sie die Wirkung der Gifte auf den thierischen Haushalt begreifen, sind wir noch mehr in den Stand gesetzt, eine gehörige Klassification derselben vorzunehmen. Es wäre übrigens zu wünschen gewesen, daß Orfila bei seiner Ausarbeitung mehr das Chemische berücksichtiget hätte, und namentlich bei Vergiftungen nicht bloß dem äußern Scheine folgte. So wird ihm auch wohl der leise Vorwurf gemacht werden können, daß er verschiedentlich als Gegenmittel solche Substanzen in Vorschlag bringt, die durchaus frei von irgend einer chemischen Tendenz sind, und sich nur auf mechanische Wirkungen erstrecken.

§. 8.

Die Klassification der Gifte nach Foderée (entlehnt aus dessen Médecine legale etc.), welche Orfila anerkennt, scheint in der That das Studium, besonders der Mineralgifte, zu erleichtern, und auch ich fand keinen Anstoß, dies System beizubehalten. Die von Foderée gewählten Benennungen stimmen mit den Eigenschaften überein.

Uebrigens folgte ich nicht genau den Abtheilungen, und habe hier mit den Giften der ersten Klasse, den corrosiven, den Anfang gemacht.

I. Vom Arsenik und seinen Verbindungen.

§. 9.

Im noch frisch bereiteten (der atmosphärischen Luft noch nicht lange exponirten) Zustande ist die Farbe des Metalles bläulich weiß, mit lebhaftem metallischem Glanze. Eben so auch beim gediegenen Arsenik-Metall. Lange Zeit dem Oxygen der Atmosphäre ausgesetzt, verliert es jedoch jenen Glanz und bekommt eine graue Farbe, wobei es sich in ein unvollkommenes Arsenikoxid, dem Suboxide, verwandelt.

§. 10.

Das specifische Gewicht ist 8,000 bis 8,300. Es ist sehr spröde. In verschlossenen Gefäßen wird es bei einer Temperatur + 180 ° C. verflüchtiget, wobei es in krystallinischer Form wiederum erkaltet; bei offenen Gefäßen und höherer Temperatur verbrennt es unter Verbreitung eines knoblauchartigen Rauches mit violetter Flamme; auch zeigt sich jener Geruch schon, wiewohl schwächer, wenn es mäßig erwärmt wird.

§. 11.

Man kann es künstlich am zweckmäßigsten darstellen, wenn man die arsenigte Säure in Verbindung mit kohlenstoffhaltigen Körpern, entweder Kohle und Boraxsäure zu $\frac{1}{4}$ Theil oder mit Oel vermengt, einer trockenen Destillation unterwirft, wobei im Kolben eine Sicherheitsröhre angelegt wird, um der gebildeten Kohlenstoffsäure und dem Oxidgas den Ausgang zu verschaffen. Das

Metall muß in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da dieses leichter wie das gediegene in Suboxid umgewandelt wird. Ein weiteres in dieser Rücksicht bei der arsenigten Säure selbst.

§. 12.

Hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften bemerken wir, daß die Salzsäure als zweckmäßiges Lösungsmittel dient, und die Salpetersäure es in vollkommnes Arsenikoxid (siehe Arseniksäure) verwandelt. Erstere Säure löst es unter Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in der Wärme auf. Das Metall geht verschiedenartige Verbindungen mit dem Sauerstoffe ein, die wir weiter unten verhandeln, so auch mit dem Wasserstoff. Ferner verbindet es sich mit Phosphor, Schwefel (nach Berzelius in drei Verhältnissen weiter unten angeführt), Selenium, Kalium, Sodium und andern metallischen Körpern. Die Selenverbindung entsteht nach Berzelius, wenn beide Körper im Kolben zusammengeschmolzen und dann bei verstärktem Feuer der Sublimation unterworfen werden. Höchst wahrscheinlich kann man bei dieser Verbindung auf die Beimischung des Oxigens schließen. — Die Kalium- und Sodium-Verbindung wird nach Gay-Lussac und Thenard erhalten, wenn man drei Theile Arsenik mit einem Theile der kalischen Stoffe vermischt, und einer höhern Temperatur aussetzt, wobei metallisch glänzende, leicht durch Berührung mit Sauerstoff oxidirt werdende Massen entstehen, die, mit Wasser in Berührung gesetzt, eine Entwickelung von Arsenikhydrogengas veranstalten. Serullas in Metz hat sich dieses Zusammenschmelzens als eines Mittels bedient, um in gewissen Foßilien (den Spießglanzerzen) Arsenikgehalt zu entdecken. Die Legirungen mit Wasser behandelt, entwickelten in diesem Falle stets das Arsenikhydrogengas.

§. 13.

Ueber die Wirkung dieses Metalles auf den thierischen Haushalt sind die Meinungen wohl darin übereinstimmend, daß es sodann schädliche Eigenschaften äußert, wenn es mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel (vorzüglich in letzter Beziehung als künstliche Mischung) verbunden ist, da es als metallische Substanz selbst ohne Zusatz von Säure u. s. w. nicht lösbar erscheint. Renault hat Thieren ohne Schaden Arsenik in Stücken eingegeben. Im gepulverten Zustande, wo es leichter Gelegenheit findet, sich mit Oxygen zu vereinigen, dürfte es schon bei weitem gefährlicher und von dem Magensafte theilweise gelöst werden. Die Meinung einiger Autoren, daß hier der Sauerstoff als causa efficiens der tödtlichen Wirkungen anzusehen sey, muß daher dahin berichtiget werden, daß derselbe nur die lösende Eigenschaft des Metalles zu vermehren vermag.

§. 14.

Das Arseniksuboxid, nach Berzelius 92,188 des Metalles und 7,812 Sauerstoff enthaltend, bildet sich langsam durch Absorbtion des Sauerstoffes, wenn metallisches Arsenik der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, als schwarzes Pulver auf der Oberfläche desselben. Berzelius hat es nicht immer unter gleichen Umständen erhalten, jedoch geht nach ihm die Bildung rascher von Statten, wenn Arsenik-Metall vorher mit Wasser angefeuchtet wird. Sicherer wird es stets erhalten, wenn arsenigte Säure unter Beihülfe der Kohle einer Reduction ausgesetzt wird, wobei der metallische Arsenik noch mit Suboxid vermengt ist. Dieses Letztere ist schon in Wasser und Säure lösbar, und zerfällt in der Hitze in metallischen Arsenik und arsenigte Säure, welche letztere entweicht. Wir finden es in dem bekannten Fliegenstein wieder.

§. 15.

Berzelius nimmt ein Arsenikoxid als zweite Oxidationsstufe des Arsenik-Metalls an, welches jedoch noch nicht im isolirten Zustande dargestellt ist. Es wird von ihm in einer Verbindung vermuthet, die er erhielt, als derselbe drei Theile salzsaures Quecksilberoxidul mit einem Theil pulverisirten Arsenik-Metalls im Glaskolben erhitzte. Es wurde dabei ein Amalgam von Arsenik und Quecksilber gebildet, und zugleich eine braunrothe Masse sublimirt, die Berzelius für eine Doppelverbindung von salzsaurem Quecksilberoxidul und salzsaurem Arsenikoxid ansah. Durch den Umstand, daß die Letztere weder in Wasser noch Salzsäure lösliche Verbindung, salzsaures Alkali und arsenigte Säure an diese Letztere abgab, und ein Amalgam aus Arsenik und Quecksilber fallen ließ, schloß derselbe, daß das Arsenikoxid weniger Oxygen enthalte, wie in der arsenigten Säure vorhanden ist. Vielleicht dürfte es dennoch dem Suboxide angehören. Es läßt sich vermuthen, daß sich in vielen andern Fällen der oxidirte Arsenik, mit Säure verbunden, auf gleiche Stufe bringen läßt.

§. 16.

Die arsenigte Säure ist wohl unter den Arsenikalien, ja auch überhaupt Giften des unorganischen Reiches diejenige Substanz, welche am meisten abgehandelt worden ist. Rose, Schrader, Pfaff u. a. haben uns genauer mit ihren Eigenschaften bekannt gemacht, vorzüglich was die Ausmittelung derselben bei den Vergiftungen betrifft.

§. 17.

Es ist eine große Reihe von Chemikern, die sich, vorzüglich von Anbeginn des 19ten Jahrhunderts, um die rationelle Erforschung der Eigenschaften dieses Körpers so hoch verdient gemacht hat. Gewiß kennt der größte Theil meiner gütigen

Leser dieses Werkes, die Schriften eines Klaproth, Rosen, Rolof, Fischer u. s. w., deren Methoden zur Ausmittelung der arsenigten Säure und Beschreibung ihrer Eigenschaften noch heute anerkannten Werth besitzen. Ich werde zu seiner Zeit Anzeige davon machen. —

§. 18.

Bei vielfachen Untersuchungen über die Auffindung der arsenigten Säure in Verbindung mit andern Substanzen, erhielt ich hin und wieder Resultate, welche ich der Publicität für würdig erachtete. Namentlich scheinen mir die Versuche, diese Säure näher in solchen Flüssigkeiten, wo vegetabilische Stoffe vorhanden waren, aufzusuchen, höchst wichtig zu seyn. Dieser Punct wird uns bei dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaften, wo auch in dem phyto-chemischen Foro Fortschritte gemacht wurden, vorzüglich bemerkenswerth erscheinen.

§. 19.

Die arsenigte Säure, auf bekannte Weise durch das Rösten der Arsenik-Erze in den Rauchfängen gebildet, erscheint als eine weiße, dichte, spröde Masse, von glasigem, durchscheinendem Ansehen. Durch längere Berührung der Luft verliert sich dasselbe. Die Angabe vom Verhältnisse des Sauerstoffes zum Metalle ist verschieden. Berzelius bestimmt 75, 82 Metall und 24, 18 Sauerstoff. Thenard 74, 24: 27, 76. Proust 75: 25.

§. 20.

Das specifische Gewicht der Säure richtet sich ebenfalls nach dem mehr oder minder verwitterten Zustande. Arsenigte Säure, welche länger der atmosphärischen Luft ausgesetzt war, erhält ein geringeres sp. Gewicht, nämlich 3,706, während das glasigte Oxid = 5,000 besitzt.

§. 21.

Bei gelinder Abdunstung einer Lösung von arsenigter

Säure, krystallisirt diese letztere in Tetraedern und Octaedern. Häufiger fand ich diese bei Analysen von Arsenik-Erzen, Kupfernickel u. s. w., wo durch Salpetersäure theilweise vollkommene Arseniksäure und arsenigte, gebildet war. Sie wurde in der Regel als Octaeder abgeschieden, die sehr bald an der Luft mehlartig überzogen wurden.

§. 22.

Ueber die Löslichkeit des weißen Arseniks im Wasser sind die Meinungen immer sehr getheilt gewesen. Klaproth [1]), Fischer [2]), Buchholz [3]) haben verschiedene Versuche darüber mitgetheilt. Nach Klaproth löst sich derselbe in 13, nach Bucholz in 12, 25, nach Vogel in 16 Theilen siedenden Wassers auf. Fischer führt das Verhältniß von 1 zu 12, 343 an. Nach dem Erkalten der Arseniklösungen wird ein Theil wiederum abgeschieden, so daß nach einiger Zeit das Lösungsverhältniß nach Bucholz 1 zu 50 Theilen Wassers, nach Klaproth 1: 33, 3 Theilen, und nach Fischer 1 zu 66, 6 Theilen Wassers festgesetzt ist.

Bemerkenswerth ist, was Fischer über die Lösung des weißen Arseniks in Wasser anführt. Er meint, daß dieser als solcher nicht darin lösbar sey, sondern während jener Operation seine Natur verändere. Der im heißen Wasser verbleibende Theil würde auf Kosten desselben bei einer Temperatur + 40 — 80° R. durch den Sauerstoff stärker oxidirt und bliebe daher gelöst. Würde der Proceß bei einer Temperatur

1) Dessen chemische Abhandlungen. Berlin 1815. Seite 225. u. s. w.

2) Schweiggers Journal. 6 B. S. 236. und 12 Band S. 155.

3) Ebendaselbst 7 B. 387. u. s. w.

+ 15 — 20° R. vorgenommen, so geschehe eine partielle Lösung, indem ein Theil der arsenigten Säure durch einen Antheil Sauerstoffes des andern Theiles stärker oxidirt, und nur gelöst würde, jedoch der mehr desoxidirte Theil der Säure als graugelblicher Rückstand zurück bliebe. Also bei der letztgenannten Temperatur könne das Wasser keine Zersetzung in seinem Elemente erleiden, sondern nur bei höhern Wärmegraden. Beim Abrauchen einer in der Kälte und Wärme vorgenommenen Lösung büße jedoch nach Fischer, die mehr sauerstoffreiche Säure das Oxygen wieder ein, und trete in den Zustand des gewöhnlichen Arseniks zurück.

Hier dürfte sich Fischer sicherlich geirrt haben. Pfaffs [1]), u. Philipps [2]) Versuche bestätigen dieses nicht. Der weiße Arsenik läßt sich bis auf die geringste Spur lösen, wobei die jedesmal besonders abgegossenen Lösungen in ihrer Reaction sich gleich verbleiben. Dann hätte sich auch bei der Lösung Wasserstoffgas entwickeln müssen, und dies war nach Pfaff nicht der Fall.

Auch ich kann nun mit Gewißheit diese letzten Versuche bestätigen, die ich kürzlich anstellte. Es entwickelt sich keine Spur von Wasserstoffgas bei verschiedenen Verhältnissen des Arseniks zu dem Wasser, und die uns bekannten Prüfungsmittel deuteten nur auf arsenigte Säure hin. Die mit heißem Wasser gemachte Lösung verhält sich eben so, selbst durch anhaltendes Kochen der arsenigten Säure mit Wasser, fand keine Metamorphose zur vollkommenen Arseniksäure statt, welche sich in ihren Eigenschaften doch sehr von der unvollkommenen unterscheidet.

---

1) Dessen Handbuch der analytischen Chemie. 2 B. S. 387.
2) Thomsons Annals of Philosophy. 152.

Die, sich aus den Lösungen absetzenden Theile des reinen Arseniks, welche sich stets wieder in neuen Antheilen Wassers lösen, konnte ich nie für ein graues Oxidul ansehen, sondern eher die vielleicht hin und wieder etwas schmutzig weißliche Substanz, welche sich aus der Lösung einer noch mit Suboxid vermengten arsenigten Säure trennt, da dasselbe schon in den Rauchfängen an den äußern Theilen derselben, wo kohlenstoffhaltige Körper Gelegenheit haben, sich festzusetzen, aufnimmt. —

Hier konnte bei erhöheter Temperatur und unmittelbarer Einwirkung der Substanzen eine Reduction erfolgen. Ich werde weiter unten nochmals Gelegenheit haben, darauf zurückzukommen.

§. 23.

Es ist bekannt, daß arsenigte Säure im gelösten Zustande das Lakmuspapier röthet. Ich unternahm hier verschiedene Versuche, um die Menge auszumitteln, wo eine solche Reaction noch Statt fand. Das Verhältniß von 1 zu 240 — 300 des Wassers, schien die Grenze zu seyn.

§. 24.

Nicht nur Gmelin [1]), sondern auch Döbbereiner [2]), Henke [3]) und verschiedene Andere schreiben der arsenigten Säure bei ihrem Verdampfen einen Knoblauchsgeruch zu, oder führen es zum Theil nicht speciell an, daß dieses auf Kohlen nur geschehe. Pfaff [4]) rügt diese schon von Fischer gemachte Beobachtung neuerdings, und sagt mit Recht, daß der

---

1) Dessen Handbuch der Chemie. 2 Aufl. S. 508.
2) Lehrbuch der Chemie. 2 Band. S. 504.
3) Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Seite 420 — 422.
4) Handbuch der analytischen Chemie. Band 2. S. 379.

Geruch nur exhalirt werde, wenn die arsenigte Säure von solchen Körpern verdampft würde, die nur Desoxidation herbeiführen könnten. Also das Metall besitzt diese Eigenschaft, und man kann eine genaue Prüfung anstellen, wenn man mit einem Silber-Platin-, ja auch reinem Eisen- und Kupferblech arbeitet. Uebrigens schien mir unter gewissen Umständen auch das schwarze Suboxid ähnliche Eigenschaften zu äußern.

§. 25.

Diejenigen Körper, welche außer der Kohle eine Desoxidation des weißen Arseniks bei erhöheter Temperatur veranstalten, sind der Wasserstoff, Schwefel, Phosphor. Der galvanisch-electrische Strom bewirkt ebenfalls die Reduction desselben, und Fischer [1]) gab hierüber mehrere Versuche an. — Man hat den Galvanismus als Entdeckungsmittel der arsenigten Säure bei Vergiftungen in Vorschlag gebracht, darf jedoch nicht verabsäumen, das reducirte Metall einer nähern Prüfung zu unterwerfen [2]). Hiervon weiter unten bei Entdeckung rc.

§. 26.

In der Toxicologie von Orfila, ersten und zweiten Bandes, machten Marcelin-Düval und Bertrand Versuche bekannt, wo Ersterer den Zucker, Letzterer die vegetabilische Kohle als kräftige Gegenmittel des Arseniks in Vorschlag bringt. Orfila und Hermbstädt scheinen dieser Substanz keine solche Kraft zuzutrauen, und in der That lassen die aufgezählten Beispiele schon errathen, daß die Wirkung nicht von einer chemischen Seite betrachtet werden muß. Es war gleich meine Absicht, hierüber genaue Versuche anzustellen, und ich

---

1) Fischers Versuche zur Erweiterung der Chemie. 1 H. 1816.

2) — de modis arsenici ect. dissert. academica. 1812. Schweiggers Journal. 6 B. S. 412. u. f. w.

setzte größere und geringere Quantitäten der arsenigten Säure, wie auch der thierischen und vegetabilischen Kohle mit Wasser unter Einwirkung verschiedener Temperaturen in Verbindung. Selbst bei einem Grade + 80° R., wo 1 Theil weißen Arseniks mit 160 Antheilen der Kohle und 8000 Theilen Wassers nach längerer Digestion gekocht wurden, deuteten in der filtrirten Flüssigkeit die Reagentien, bald jene Substanz an, und der gut ausgewaschene Rückstand, mit Salzsäure behandelt, zeigte bei verschiedenen Versuchen keine Atome des Arseniks, als auch diese Lösung untersucht wurde.

Anmerkung. Unter der Rubrik der Bleisalze werden meine gütigen Leser die Resultate verzeichnet finden, daß, wie auch van Dyk [1]) in Utrecht bemerkt, bei einem gewissen Verhältnisse die thierische, aber nicht vegetabilische Kohle im Stande ist, schon bei mittleren Temperaturen des Wassers, ohne Anwendung künstlicher Wärme, durch bloßes Dirigiren das gelöste essigsaure Bleioxidul zu zersetzen und nach der Filtration das Fludium gänzlich vom Blei befreit darzustellen. Ich habe hierüber auch mit mehreren Salzen, zu seiner Zeit beschrieben, Versuche angestellt und gefunden, daß das reducirte Blei sich in der Kohle befand und mit Behandlung von Salpetersäure hierin leicht zu entdecken war.

§. 27.

Verschiedenartige Versuche stellte ich an, um zu erforschen, ob die arsenigte Säure nicht durch gewisse Stoffe während des Siedens reducirt werden könne, und weise hier auf andere zurück [2]). Osmazome, Galle, Eiweiß, Milch, Zucker, Caffee,

---

1) Buchners und Kastners Repertorium der Pharmacie. 17 B. 2 H.

2) Orfila Toxicologie. 1 B. S. 162.

Thee, gewisse Pflanzenschleime bewirken keine Reduction, obgleich mehrere Reagentien sich nicht getreu bleiben. Da, wo diese, namentlich Kalkwasser beim Caffee, Thee u. s. w. [1]) abweichen, statt des weißen, einen gelben Niederschlag erzeugten, ist die Schuld nicht den metallischen, sondern den vegetabilischen oder animalischen Substanzen beizumessen. Dies wird weiter unten erörtert, wo von den Vergiftungen die Rede ist. Bemerkenswerthe Erscheinungen liefert hier der Theeaufguß, auch die Gallerte mit einigen Prüfungsmitteln [2]).

§. 28.

Wir werden uns in diesen Rubriken zu den Erscheinungen selbst, welche die gelöste und feste arsenigte Säure mit verschiedenen Körpern zu Tage fördert, wobei ich es zugleich schicklich erachte, meine Versuche mit anzuführen. Zuerst werde ich die Prüfungsmittel citiren, die als allgemeine zur Entdeckung in Vorschlag gebracht waren.

§. 29.

Das frische Kalkwasser, aqua calcis recens parata, bewirkt in der gelösten arsenigten Säure den bekannten Niederschlag von arsenigt-saurem Kalke, und die Grenze der Verdünnung ist nach Pfaff [3]) die 3000fache, wo noch eine Trübung entsteht. Meine Versuche bestimmten = 2, 400, um den Nie-

---

1) Auch ebendaselbst bemerkt S. 166. und 167. Orfila, daß das Ammonium hydro-sulphuratum einen goldgelben Niederschlag erzeuge, der sonst, wie bekannt, citronenfarbig ist.

2) Buchholz (Taschenbuch für Scheidekünstler 1814,) bemerkt schon, daß das Kupferamonium in einer Lösung des Arseniks mit thierischer Gallerte vermengt, statt des grünen, einen blauen Niederschlag erzeuge.

3) Buchholz, Handbuch. 2 B. S. 381.

derschlag aufsammeln zu können, und den Reductionsversuchen zu unterwerfen [1]).

Meiner Ansicht nach dient es bei der geringen Reaction nur als Bestätigungsmittel, und um, wenn einigermaßen Judicia der Gegenwart des weißen Arseniks vorhanden sind, diesen abzuscheiden, und den arsenigtsauren Kalk mit dem vierten Theile reinen Kalks und einem Achtel Boraxsäure (nach weiter unten anzugebender Methode) der Sublimation zu unterwerfen.

Da bei einer Verdünnung der arsenigten Säure mit 4000 — 5000 Wasser die Trübung nicht gleich erfolgt, wenn Kalkwasser hinzugegeben wird, sondern erst nach einiger Zeit, so ist es nothwendig, diesen Versuch in einem verkorkten und gefüllten Glase vorzunehmen, damit der sich bildende kohlensaure Kalk zu keinen Irrthümern Veranlassung geben kann. Man kann auch eine solche verdünnte arsenigte Säure abdampfen, um den rascheren, gewisseren Reactionspunct zu erhalten.

Schon im Jahre 1822 lieferte ich einen Theil meiner Beobachtungen [2]) über das Verhalten einiger Reagentien zur Zwiebelabkochung. Ich habe diese nun mit verschiedenen andern Substanzen fortgesetzt und will die Resultate anführen, wie sich das Kalkwasser zu denselben in Vergleich der arsenigten Säure verhält.

a) Kalk.

1) 100 Theile arsenigtsauren Kalkes bestehen nach Berzelius aus 22, 30 Kalk und 77, 70 arsenigte Säure.

2) Brandes und Wittings Archiv des norddeutschen A. V. 2 Bd. 6 H. S. 150. u. s. w. Auch Pleischel, das chemische Laboratorium zu Prag u. s. w., Prag 1820, hat hinsichtlich der Zwiebelabkochung mit mir übereinstimmende Resultate erhalten.

a) Kalkwasser zu einer Zwiebelabkochung gegeben, bewirkt hier bloß eine gelbliche Farbe.

b) War im mäßigen Verhältnisse (6 Gran arsenigte Säure, 25 Gran Zwiebeln und 6 Unzen Wasser) weißer Arsenik mit Zwiebeln vorhanden und damit ausgekocht, so behielt der Niederschlag annoch eine weiße Farbe.

c) Knoblauch-Petersilien-Hauslauch-Abkochungen wurden für sich von dem Kalkwasser bloß weingelblich gefärbt.

d) In obiger Verbindung mit weißem Arsenik bei angemessener Verdünnung erscheint stets der weiße Niederschlag.

e) Anders verhält sich jedoch eine Abkochung von Caffee, Thee, mit arsenigter Säure (schon in oben angegebenem Verhältnisse). Es erscheint durch Kalkwasser ein mehr schmutziger Niederschlag, welcher färbende Substanzen des Caffee's und Thee's mit aufgenommen hat [1]).

f) Eine Reihe Versuche, welche ich mit verschiedenen andern adstringirenden Vegetabilien für sich und in Verbindung mit arsenigter Säure unternahm, zeigte im ersten Falle mit Kalkwasser behandelt, meistens die weingelbliche Farbenerhöhung, im andern Falle schied sich der arsenigtsaure Kalk ungefärbt ab.

g) So auch lieferten Fleischbrühe, Eigelb, Eiweiß, Galle Picromel, Osmazom, Gallert u. s. w. Substanzen, die man oft im Magen vergifteter Individuen vorfindet, keine besondere Resultate.

Bei allen diesen und nachstehenden Versuchen ist zu bemerken, daß, wenn etwa irgend ein Pflanzenkörper mit dem arsenigt-sauren Kalke gefällt werden sollte, dennoch dieser die nachfolgende Reduction nicht hindert.

---

1) Vergl. Orfilas Giftkunde. 1 Bd. S. 196.

h) Ist die arsenigte Säure mit gewissen Pflanzensubstanzen, z. B. Abkochung von Hyoscyamus, Helleborus niger, Capsicum, Belladonna oder andern Stoffen, die eigene Alkaloide und färbenden Extractivstoff enthalten, welche durch Kalien zugleich mit gefällt werden, verbunden, so bewirkt auch das Kalkwasser einen gelblich-bräunlichen Niederschlag.

i) War die arsenigte Säure mit andern metallischen Substanzen vermengt, so muß man natürlich seine erhaltenen Resultate mit Aufmerksamkeit verfolgen. Ich habe dieses näher bei den einzelnen metallischen Verbindungen auseinandergesetzt, weshalb ich, um Weitläuftigkeiten zu vermeiden, darauf zurückweise.

Wenn man die von Valentin Rose[1]) und Fischer[2]) bekannte Methode (welche auch wir an seinem Orte citiren) zur Entdeckung des weißen Arseniks befolgt, so ist in der Flüssigkeit arsenigt-saures Kali befindlich. Dieses sowohl, wie auch das arsenigt-saure Natron, verhält sich in allen hier erörterten Fällen genau wie die freie arsenigte Säure. Das Verhalten der arsenigt-sauren Salze gegen andere Reagentien davon weiter an den zweckmäßigen Orten.

§. 30.

Das Barytwasser, Aqua barytae, kann füglich als Reagens zur Entdeckung der arsenigten Säure benutzt werden[3]),

1) Rose, über das zweckmäßigste Verfahren bei Vergiftungen mit Arsenik, besonders aufgestellt in Gehlens Journal II. Bd. S. 665.

2) v. W. Fischer, de modis Arsenici etc. Breslau 1812.

3) Moretti, Giornale di fisica, von da in Schweiggers Journal, 9 St. 176.

zweckmäßiger noch, wenn arsenigt-saures Kali in der Flüssigkeit enthalten war. Meine Versuche stimmen auch mit denen Morettis überein, daß man mit dem Zusatze behutsam sey, indem sich der arsenigt-saure Baryt schneller wie das Kalksalz auflöst. Man thut wohl, die gelöste Säure dem Barytwasser zuzusetzen, und die Flüssigkeit möglichst abzudampfen, auch von Zeit zu Zeit die Reaction ruhig zu erwarten. Das Verhalten zu verschiedenen, oben genannten vegetabilischen Substanzen, steht im genauen Einklange mit den Erscheinungen, die das Kalkwasser darbot.

Das Verhältniß der gewissen Reaction schien mir = 2, 500 des Wassers zu 1 der arsenigten Säure. Der arsenigt-saure Baryt wird leicht durch Kohle und Boraxsäure zerlegt, und der graue Anflug des Arsenik-Metalls und seines Suboxides dargestellt.

§. 31.

Mit dem Strontianwasser habe ich keine eigene Versuche unternommen. Moretti fand die Erscheinungen mit denen des Barytwassers übereinstimmend, was nämlich die Fällung betrifft. Der arsenigt-saure Strontian soll gleich dem Aetzstrontian gelöst werden, weshalb ebenfalls der Zusatz behutsam geschehen muß.

§. 32.

Das mineralische Chamäleon oder Mangankali, Chamaeleon minerale, wurde zuerst von Fischer in Breslau als Reagens für arsenigte Säure in Vorschlag gebracht [1]). Roloff, Bucholz [2]) und Schrader [3]) machten bald auf die Irrthümer aufmerksam, welche dasselbe bei der Anwendung her-

---

1) Ueber die chemische Ausmittelung des Arseniks ꝛc. von Fischer. (Schweigger's Journ. 6 Bd. 1 Hft.)

2) Taschenbuch für Scheidekünstler. 1814.

3) Deutsches Jahrbuch der Pharmacie. 1 B. 1816. S. 148. ꝛc.

beiführen könnte, und zu unserer jetzigen Zeit ist er als ein Bestätigungsmittel der Gegenwart arsenigter Säure anzusehen.

Die Zubereitung dieses Präparats gerieth mir stets nach Bindheims Vorschrift, indem 1 Theil fein gepulvertes schwarzes Manganoxid mit 3 Theilen reinen Salpeter im Tiegel so lange geglüht wird, mit zuletzt verstärktem Feuer, bis die Anfangs liquide Masse in eine erdige zerreibliche übergegangen, und keine Oxigenentwickelung mehr wahrzunehmen ist.

Nach dem Erkalten stellt sie eine grünliche, gekörnte Substanz vor, welche im gewöhnlichen Wasser dieses erst grün, dann violett und zuletzt roth färbt. Diese letzte Färbung hält sich am längsten, und wird später durch Berührung mit der atmosphärischen Luft verändert, indem sich Manganoxid und Eisenoxid gleichzeitig niederschlagen. Enthält ein Wasser, freie Säure, so wird die zuerst sich zeigende grüne Farbe gleich in eine rothe umgewandelt. Destillirtes Wasser läßt diese Verwandlung langsamer geschehen und Alkalien stellen die grüne Farbe her.

Die Herren Edwards und Chevillot[1]) haben wiederholte Versuche damit angestellt, und es war ihnen ebenfalls mit Mühe gelungen, die rothe Flüssigkeit zur Krystallisation zu bringen. Bei Darstellung der Krystalle ist es bemerkenswerth, daß man die Flüssigkeit nicht filtrire, indem sonst eine Entfärbung Statt findet, die durch Desoxidation geschieht. Forchhammer nimmt manganigte Säure und Chamäleon an. Die verschiedene Farbenveränderung hängt von den Oxidationsstufen des Mangans ab. Wenn die zuletzt roth bleibende Flüssigkeit mit höchst weniger arsenigter Säure im gelösten Zustande versetzt wird, so ändert sie rasch die ursprüngliche Farbe in eine bräun-

---

1) Annales de Chimie etc.

liche um, wobei sich zuletzt ein Niederschlag absondert. Dieselbe Erscheinung findet Statt, wenn ein Geringes des Mangankalis in Substanz zu einer verdünnten arsenigten Säure gesetzt wird. Die Umstände, unter welchen dieses auch mit andern Substanzen geschieht, weiter unten, so auch die chemische Ursache.

Pfaff [1]) setzt das Verhältniß, bei dem noch durch die rothe Lösung des Chamäleons arsenigte Säure angezeigt wird = 1 dieser letzteren zu 100,000 der Flüssigkeit. Meine darüber angestellten Versuche ließen mir als Grenze 733,760 auffinden. Uebrigens neigt sich die Farbe mehr zu dem Braunen wie zu dem Gelben. Schulze [2]) führt ebenfalls die Fischerschen [3]) Resultate an, daß thierische Substanzen durch Mangankali gelb, aber nicht wie arsenigte Säure braungelblich gefärbt würden. Diesen Citaten kann ich nicht beistimmen. Es giebt häufige Umstände, die es machen, daß die Erscheinungen übereinstimmend ausfallen, wie wir weiter unten sehn werden.

Experimentirt man mit arsenigt-sauren Salzen, so finden alle die Erscheinungen Statt, als wenn bloß Säure vorhanden gewesen wäre: auch dieses gilt bei den nachfolgenden Versuchen. Ich gehe zu den besondern Umständen über, welche das Verhalten des Chamäleons zu andern Substanzen erörtern.

a) Zwiebelabkochung (ʒII zu ℥VIII des Wassers) erhält eine momentane Färbung in's Braune.

b) Bei dem Absude von Petersilie, Knoblauch, Hauslauch

---

1) Dessen Handbuch der Analyse. 2 B. S. 382.

2) Dessen Reagentien und ihrer Anwendung. Berlin 1820. Dritte umgearbeitete Ausgabe. S. 293.

3) Versuche zur Berichtigung der Chemie. 1816. S. 106. u. s. w.

und andern hierher gehörigen Vegetabilien geht diese erst in's Grüne und dann in's Braune über.

c) Zusatz von arsenigter Säure bewirkte den augenblicklichen Uebergang in's Braune.

d) Die meisten thierischen Substanzen, als Osmazom, Fleischbrühe, Gallert, Hausenblase, bringen eine bräunliche Färbung hervor, die jener des weißen Arseniks sehr ähnelt, aber nicht, wie Schulze [1]) bemerkt, gelb ist. Auch Buchholz würde sicher die Nüance für eine Braune anerkennen.

Orfila [2]) giebt die Theorie, daß während des Zusammenmischens der arsenigten Säure mit dem Chamäleon, jene dem höchst oxidirten Mangan einen Theil Sauerstoff entrisse, und nun in mehr oxidirten Zustand versetze, also in der überstehenden Flüssigkeit arsenigt-saures Manganoxidul vorhanden sey. Meine hierüber angestellten Versuche in chemischer Beziehung sind Folgende:

Zuerst suchte ich das Verhältniß zu erforschen, wie viel des trockenen Chamäleons hinreichend sey, um die arsenigte Säure im isolirten Zustande verschwindend zu machen, oder überhaupt die braune Färbung und den Niederschlag zu erzeugen. Mehrere Versuche lieferten mir das Resultat, daß zu 1 Theil der arsenigten Säure 20 Theile des gut verarbeiteten Präparats erforderlich waren, wenn obige nicht mit zu vielem Wasser verdünnt gewesen war.

1) 10 Gran des reinen weißen Arseniks wurden in einer Phiole mit 4 Unzen destillirten Wassers erhitzt, und sodann die Lö-

1) Dessen angeführtes Werk über Reagentien.

2) a. a. O.

sung filtrirt. Sie blieb beim Erkalten klar und wasserhell, und verhielt sich bei der Prüfung wie reine arsenigte Säure.

2) Die Flüssigkeit wurde hierauf mit 200 Gran Chamäleon geschüttelt, und mehrere Stunden ruhig hingestellt. Es sonderte sich ein voluminöser brauner Niederschlag nach und nach ab, wobei es nothwendig schien, abermals das gleiche Gewicht reinen Wassers hinzuzufügen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war wasserhell, und wurde der Filtration unterworfen.

3) In 2 gleiche Hälften getheilt, brachte sie folgende Erscheinungen mit nachstehenden Reagentien hervor:

a) Mineralisches Chamäleon erzeugte nur einen grünen nach und nach in's Violette und Röthliche übergehende Farbenveränderung.

b) Ammoniakalkupfer bewirkte eine bläuliche Trübung [1]).

c) Hydrothionsäure blieb unverändert [2]).

d) Salpetersaures Silberoxid erzeugte einen häufigen rothbraunen Niederschlag.

e) Salzsaures Eisenoxid eine weiße Trübung.

f) Salpetersaures Quecksilberoxid einen gelblich-weißen Niederschlag.

g) Aetzende fixe Alkalien einen Anfangs weislichen, dann bei der Berührung der Atmosphäre braun werdenden Niederschlag.

h) Kohlensaure Alkalien einen weißen Niederschlag.

i) Kleesaures Ammoniak eine weisliche Trübung.

---

1) Bei einer Verdünnung von 66 — 880 nach meinen Versuchen, würde sich arsenigte Säure noch mit hellem grünen Niederschlage zeigen.

2) Noch bei einer Verdünnung = 133, 760 zu entdecken.

k) Hydrocyansaures Eisenkali eine weiße Trübung, mehr opalfarben.

l) Hydrothionsaures Ammoniak einen fleischfarben weißen Niederschlag.

Diese angestellten Versuche waren mir schon hinreichend, um zu beweisen, daß die Flüssigkeit arsenigt-saures Manganoxidul enthielt. Die Versuche a, b, c, d, sprechen für die Abwesenheit der arsenigten Säure, während die von d, e, f, die vollkommene Arseniksäure, und g, h, i, k, die Gegenwart des Manganoxiduls bekundeten. Der Niederschlag laut (2.) bestand aus Mangan- und Eisenoxid. Dieses niedergefallene Manganoxid hatte keine Desoxidation erlitten. Man wird diese meine Beobachtungen, rücksichtlich des von Orfila Gesagten, ohne Zweifel bestätigen.

§. 33.

Das Kupferammoniak, Cuprum ammoniacale, und das schwefelsaure Ammoniakalkupfer, Ammoniaco-cuprum sulphuricum, sind beide anerkannt wichtige Prüfungsmittel für den Arsenik, wobei ich Orfila's Meinung theile, daß die letzte Verbindung in mancher Hinsicht empfindlicher wirke, wie das bloße Kupferammoniak.

§. 34.

Das Erste wird durch Auflösung des kohlensauren Kupferoxides in liquidem Aetzammoniak bis zur Sättigung bereitet, wo es dann eine dunkle lasurblaue Farbe erhält. Man muß möglichst den Ueberschuß an Ammoniak vermeiden. Eben so darf das schwefelsaure Ammoniakalkupfer keinen Ueberschuß an Ammoniak enthalten. Die Bereitungsart dieses Letzteren habe ich näher unter der Abtheilung „Kupfersalze" beschrieben.

§. 35.

Schon vor längeren Jahren war der Umstand bekannt, daß dieses Reagens, wenn die arsenigte Säure mit gewissen heterogenen Substanzen verunreinigt ist, sich in den Erscheinungen nicht immer gleich bleibe. Bucholz [1]) führte an, daß thierische Gallert den gewöhnlichen lebhaften grünen Niederschlag zurückhalten, und sich ein weiß-bläulicher erzeugen könne. Auch Remer [2]) citirt Fälle, die ihm der verdienstvolle Hagen mittheilte, daß Theeaufguß, Galläpfeldekokt, überhaupt Gerbestoff, dem Reagens entgegenwirken. Rose fand ähnliche Erscheinungen; Gärtner und Schweigger [3]) bemerken, daß einige Salze, namentlich Salmiak, dem Kupferammoniak bei der Reaction auf weißen Arsenik entgegenständen, und im letzten Falle nur durch erhöhete Temperatur der gelblich-grüne Niederschlag entstände. Orfila hat in seinem Handbuche dieses noch näher bestimmt, und da ich in den Hauptsachen, welche er anführt, mit ihm übereinstimme, so verschiebe ich bis dahin die weitere Anzeige.

§. 36.

Sowohl das Kupferammoniak, wie die Verbindung desselben mit Schwefelsäure, bewirken, nach Pfaff, zu der unvermengten arsenigten Säure gesetzt, bei einer Verdünnung = 100000 des Wassers, noch eine schwach grünliche Färbung. Meine Versuche haben mich belehrt, daß der eigenthümliche, gelblich-grüne Niederschlag, der von Einigen apfel- auch zeisiggrün benannt worden ist, noch bei der Verdünnung von 66, 880 ent-

---

1) Taschenbuch für Scheidekünstler ꝛc. 1814.

2) Dessen Lehrbuch der policei-gerichtlichen Chemie. S. 617.

3) Dessen Journal VII. S. 426 — 428.

steht. Da das freie Ammoniak bei verschiedenen Fällen von Nachtheil ist, so schlage ich auch als sicherer, die dreifache trockene Verbindung vor.

§. 37.

Man hat sich bei Anwendung dieses Prüfungsmittels sehr in Acht zu nehmen, daß man sich nicht täusche, und die Entstehung der grünen Farbe als das Resultat der Arsenikbeimischung erachte, selbst wenn auch nicht ein vegetabilischer oder animalischer Stoff vorhanden war, der diese Veränderung durch eine chemische Mischung herbeiführte. So könnte dieses geschehen, wenn das blaue Kupferammoniak zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit gesetzt ist, wo durch blau und gelb, grün entstehen würde. Borges [1]) macht auch hierauf aufmerksam.

§. 38.

Was endlich die, durch nicht arsenigte Säure herbeigeführten Niederschläge betrifft, so würde schon die Schrader-Rosesche Reductionsmethode (Siehe diesen Artikel) in jeder Beziehung nähere Auskunft geben, daß bei dem Mangel des grauen Anfluges auch der von arsenigter Säure verknüpft ist. — Das Verhalten der beiden Kupferpräparate mit geringer Abweichung gegen andere Substanzen ist Folgendes:

a) Mit Zwiebelabkochung wird eine matt lauchgrüne Farbe ohne Niederschlag veranlaßt.

b) Arsenigte Säure mit Zwiebelabkochung erzeugte augenblicklich einen nicht so lebhaften zeisiggrünen Niederschlag.

c) Knoblauch-, Petersilien- und Hauslauch-Abkochungen, im

---

1) J. H. Kopps Jahrbücher der Staats-Arzneikunde. 2r Jahrgang. Auch „über eine Vergiftung durch weißen Arsenik.“ Berlin 1818.

nicht concentrirten Zustande, eine lebhaftgrüne Farbe. Ein concentrirter Absud des ersteren bewirkt einen Niederschlag derselben Farbe.

d) War arsenigte Säure zugegen, dem Verhältniß nach mehr oder minder, einen sehr lebhaft-grünen Niederschlag.

e) Kaffeeabkochung bekommt für sich eine grünliche Färbung. In Verbindung mit arsenigter Säure einen zeisigfarbenen Niederschlag.

f) Theeaufguß und arsenigte Säure bewirken mit dem schwefelsauren Ammoniakalkupfer eine violett-röthliche Färbung [1]).

g) Wein, in bedeutendem Ueberschuß zu einer Lösung mit arsenigter Säure gesetzt, wird sodann von diesem Prüfungsmittel blau-schwärzlich, im geringern Verhältniß jedoch grün gefällt. (Siehe auch Orfila's Handbuch u. s. w.)

h) Vegetabilische Aufgüsse, in welchen sich alkaloidische Stoffe befinden, sind hier besonders zu berücksichtigen. Der Extractivstoff wird häufig mit dem Kupferoxide gelblich-grün gefärbt, in dem befreiten Zustande bläulich.

i) Bouillon mit arsenigter Säure liefert mit obigem Reagens oftmals nach Verlauf einiger Zeit erst einen schmutzig-grünen Niederschlag.

k) Gallerte erzeugt im prädomirenden Verhältnisse mit Kupferammoniak und weniger arsenigter Säure einen weißlich-blauen Niederschlag.

---

1) Siehe auch Remers Handbuch der gerichtlichen Chemie. S. 617.

l) Picromel und Galle, verhalten sich neutral.

m) Käseabkochungen (des frischen Handkäse's) bewirken gewöhnlich eine grasgrüne Färbung; war arsenigte Säure vorhanden, so erfolgt der zeisiggrüne Niederschlag. Borges[1]) erwähnt schon dieser Erscheinung, indem er auch einen gerichtlichen Fall anführt, wie so leicht hier eine Verwechselung Statt gefunden habe. In Lübbecke (ohnweit Minden) nämlich, wäre beinahe eine Käsehändlerin, nach deren Käse bei einigen Individuen beim Genusse krankhafte Zufälle entstanden waren, in Criminal-Untersuchungen verflochten, als man sich zu sehr auf das von Riel so wichtig erachtete Reagens verlassen hatte.

Borges deckte den Irrthum auf. Scherer[2]) citirt einen andern Fall.

Alle diese thierischen Substanzen stehen jedoch, im Fall sie mit arsenigter Säure gefällt waren, der Reduction nicht im Wege. — Die erhaltenen Niederschläge eignen sich zu dieser Operation besser, wie die mit dem Chamäleon erzeugten, wo das Manganoxidul, welches sich bei längerem Stehen wieder in Oxid verwandelt, den Reductions-Processen hinderlich erscheint.

§. 39.

Auf glühende Kohlen gestreut, verbreitet der arsenikalische Niederschlag den bekannten Knoblauchsgeruch. Dieser entsteht aber auch auf erhitzte, nicht kohlenstoffhaltige Körper, wenn irgend ein vegetabilischer oder animalischer Stoff die Verbindung mit eingegangen war, indem sodann vom Oxygen der arsenigten

---

1) In der oben angeführten Schrift. S. 33.

2) Scherer's nordische Annalen der Chemie. Bd. 5. S. 64.

Säure der Kohlenstoff absorbirt wird. Die Verbindung der Knoblauchtheile, gefällt mit dem Kupferammoniak auch ohne weißen Arsenik, giebt einen ähnlichen, täuschenden Geruch, jedoch nur vorübergehend.

§. 40.

Die arsenigt-sauren Salze zeigen dieselben hier genannten Eigenschaften, wie man auch schon bei der Verbindung mit Kali der eben genannten Methode der Auffindung des Giftes hinlänglich ersehen kann. — In verschiedenen Fällen scheint die Reaction noch wirksamer von Statten zu gehen.

§. 41.

Die Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, die liquide Hydrothionsäure oder auch geschwefeltes Wasserstoffgas, sind vorzüglich von Roloff [1]) als Entdeckungmittel der arsenigten Säure in Vorschlag gebracht worden, und von den Chemikern als vorzüglich gutes Reagens anerkannt. Hahnemann und Fischer bedienen sich desselben ebenfalls.

§. 42.

Pfaff [2]) hält mit Recht den reinen geschwefelten Wasserstoff, so wie derselbe aus dem geschwefelten Eisen mit Salzsäure entwickelt wird, wirksamer, als die Hahnemannsche Probeflüssigkeit, da dieses letztere Mittel leichter durch die überflüssige Weinsteinsäure zersetzt wird. Man muß reines Wasser mit jenem Gase anschwängern, und dieses Mittel in Anwendung setzen. Alle diese Versuche sind noch heute von (bleibendem) Werthe.

---

1) In Kopps Jahrbuch der Staats-Arzneikunde. 5 Th. 1812, und in Schweiggers Journal. 7 B. S. 412.

2) Neues nordisches Archiv für Naturkunde. Bd. 1. St. 1. 1807

§. 43.

Jaeger [1]) will das Ammoniakalkupfer, hinsichtlich der Wirksamkeit, diesen Prüfungsmitteln zur Seite stellen; auch Pfaff schreibt ihm eigenthümliche Vorzüge zu. Ich bin nicht der Meinung, und vorzüglich bei Untersuchungen solcher Flüssigkeiten, die mit vegetabilischen Substanzen vermengt sind, zeigt sich der geschwefelte Wasserstoff von verschiedenem Werthe.

§. 44.

Bucholz [2]) hat über die Empfindlichkeit dieses Reagens Versuche angestellt. Nach ihm wird eine Lösung, worin $\frac{1}{30000}$ arsenigter Säure vorhanden ist, und wo Kalkwasser unwirksam erscheint, noch durch den Schwefelwasserstoff citrongelb gefärbt, wobei sich nach einiger Zeit ein Niederschlag derselben Farbe absondert, in Aetzammoniak lösbar.

Pfaff bestimmt die 100,000fache Verdünnung als das Verhältniß, wobei eine gelbe Farbe entsteht, die durch den Zusatz einer stärkeren Säure, namentlich der Weinsteinsäure (in der Aqua sulphurato-acidula) einen flockigten gelben Niederschlag absondert, der selbst bei 120000facher Verdünnung bemerkbar ist. Meine Versuche bestimmen hier als Grenze = 133760.

§. 45.

Da die in einer Flüssigkeit befindlichen Säuren ebenfalls häufig die Zersetzung solcher Hydrosulfren veranlassen, so muß man bei Anwendung derselben ebenfalls genau Acht geben, daß kein Irrthum entstehe. Die größere Uebung wird hier schon ein sicheres Resultat geben, welches darin besteht, daß, wenn ar-

1) Dissertatio inauguralis de effectibus arsenici in varios organismos. Tübingae 1808.

2) Dessen Taschenbuch. 1814.

senigte Säure vorhanden war, der Niederschlag mehr goldfarben erscheint, und im andern Falle ein weißlicher, als Schwefelhydrat erzeugt wird. Uebrigens ist es unbedingt nothwendig, die Reaction einige Zeit sich selbst zu überlassen, da bei hoher Verdünnung des weißen Arseniks zuerst die Flüssigkeit zwar rasch gelb gefärbt wird, jedoch erst nach einigen Stunden der Niederschlag sich absondert.

§. 46.

Unter den Verbindungen des Schwefelwasserstoffes mit Kalien zeichnet sich als wirksam das Ammoniacum hydrosulphuratum aus. Ich erhielt es von vorzüglicher Güte, indem ich 1 Theil der Schwefelblumen (von der freien Säure befreit) mit 6 Theilen Ammoniakliquors digerirte, und so lange geschwefeltes Wasserstoffgas (aus Schwefeleisen mit Salzsäure entwickelt) hinzutreten ließ, bis das Ganze gesättiget war. Auch diese Ammoniakverbindung zeigt sich bei verschiedenen Umständen bei einer Verdünnung der arsenigten Säure mit 120000 des Wassers noch wirksam. Das Schwefelkalium (Schwefelleber) ist zu verwerfen [1]).

§. 47.

Die Reductionsmethode erleidet hier in der That einige Einschränkungen, indem immer ein Theil des Schwefelarseniks nebst dem hergestellten Metalle verflüchtiget, und auch der Schwefel in einen freien Zustand versetzt wird. Auch die Probe, den erhaltenen Arsenikschwefel auf glühende Kohlen zu streuen, ist täuschend, indem der Schwefel beim Verbrennen den arsenikalischen Geruch unterdrückt.

---

1) Vergleiche auch Orfila's Toxicologie. 1 Bd. S. 157. Es ist erforderlich, daß dies Reagens kein freies Ammoniak enthalte, da sonst der Niederschlag lösbar werden würde.

§. 48.

Das geschwefelte Wasserstoffgas lieferte bei nachstehenden Versuchen folgende Resultate:

a) Zwiebelabkochung, so wie auch die von den andern Küchengewächsen, selbst Caffee- und Theeaufgüß, zeigten keine besondere Eigenschaften.

b) In Verbindung mit arsenigter Säure konnte man sehr bald das Eigenthümliche derselben gegen obiges Reagens wieder erkennen. Bloß die Abkochungen von Knoblauch, Petersilie und Caffee lieferten hier besonders dunkel goldgelbe Niederschläge.

c) Die thierischen Substanzen, wie Galle, Eiweiß, Milch, Picromel u. s. w. bewirkten für sich, oder auch mit arsenigter Säure versetzt, keine außergewöhnliche Erscheinungen. Auf gleiche Weise verhielt sich das geschwefelte Ammonium.

d) So auch zeigt der Wein keine andere Resultate, wenn derselbe nicht zu viel freie Säure enthielt, oder wenigstens in einem solchen Zustande übergegangen ist, daß sich Essigsäure erzeugt haben konnte. Dann freilich kann schon an und für sich eine Zerlegung der Hydrosulphuren entstehen.

Wir ersehen schon aus diesen Versuchen, daß das genannte Prüfungsmittel unter den bisher aufgeführten den ersten Platz verdient, wenn von bestätigenden Reagentien die Rede ist.

§. 49.

Das salpetersaure Silberoxid, Argentum nitricum, wurde zuerst von dem Engländer Hume als Reagens auf arsenigte

senigte Säure empfohlen [1]). Roloff [2]) erkennt die Wichtigkeit der Arbeiten an, und stellt das salpetersaure Silber dem geschwefelten Wasserstoffgase zur Seite, wenn Ammoniak im gehörigen Verhältnisse mit hinzugesetzt wird.

§. 50.

Pfaff [3]) hat über den Nutzen dieses Reagens verschiedene Versuche angestellt, welche mit den meinigen übereinstimmend erscheinen. Marcet [4]) und Roget beschäftigten sich ebenfalls mit diesem Gegenstande und prüften die Humeschen Resultate.

§. 51.

Man giebt an, daß die arsenigte Säure, mit jenem Silbersalze zusammengebracht, einen gelblichen Niederschlag veranlaßt, der nach Orfila selbst bei hohen Verdünnungen Statt fände. Meine Versuche haben mir bei nicht zu hohen Verdünnungen und bei Anwendung des Silbersalzes im neutralen Zustande (übrigens freier der arsenigten Säure) das Resultat geliefert, daß der (reine) gelbe flockige Niederschlag nicht Statt findet, sondern die Farbe mehr ins bräunliche spielt, auch bei der größeren Verdünnung nur einen bläulicht-weißen Schimmer hervorbringt. Ueberhaupt ist dies Silbersalz, für sich allein benutzt, ein immer unsicheres Entdeckungsmittel der freien arsenigten Säure.

Ein ganz anderes Resultat wird indeß gewonnen, wenn man die arsenigte Säure bindet, oder auch gleich bei der Prü-

1) Philosophical Magazine. 1805.

2) Im Almanach für Scheidekünstler. 1815. Kopps Jahrbücher. VIII. S. 563.

3) Dessen Handbuch. B. 1. S. 233. u. s. w.

4) Annals of Philosophy. Nro. XV. pag. 236.

fung geringe Antheile des Ammoniaks hinzufügt. Die gegenseitige Wechselwirkung findet dann fast momentan Statt, indem ein gelber Niederschlag, oder bei zu hohen Verdünnungen eine anfänglich citron-gelbliche Färbung, aus welcher der Niederschlag sich absetzt, erzeugt wird. Roloff führt hier an, daß $\frac{1}{400000}$ Gran des weißen Arseniks noch angedeutet würde, wobei der Niederschlag erst nach einiger Zeit bräunlich wird. — Pfaff bemerkt [1]), daß die arsenigte Säure mit andern Kalien als das Ammoniak verbunden, bei einer Verdünnung = $\frac{1}{100000}$: $\frac{4}{400000}$ wenigstens noch einen bläulichten Schimmer hervorbringe, und durch Zusatz von wenigem Ammoniak gehe derselbe ins Gelbliche über. Marcet bestätiget den Zusatz des Ammoniaks als sehr nützlich. Nach ihm soll man an die Oberfläche einer Flüssigkeit, welche den weißen Arsenik enthält, ein Glasstäbchen bringen, welches in einer Auflösung von Ammoniak getaucht worden ist, und ein anderes mit salpetersaurer Silberlösung benetzt. Wenn sich beide berühren, so erfolgt ein Niederschlag von lebhaft gelber Farbe, ins Orangengelbe übergehend, welcher sodann im freien Ammoniak wiederum löslich ist. Der Niederschlag ist arsenigt-saures Silberoxid, welches durch Einwirkung des Lichtstoffes eine dunklere Farbe erhält.

Schulze [1]) fand das salpetersaure Silberoxid mit Ammoniak noch bei einer Verdünnung = 1 bis 200000 wirksam, indem hier noch gelbe Färbungen entstehen.

Meine Versuche lieferten mir das Resultat, daß die deutliche Erkennung nur noch bei einer Verdünnung = $\frac{1}{150000}$ statt fand. Nach mehreren Stunden scheidet sich hier ein Nie-

---

1) Dessen Handbuch. 2 Th. S. 383.

2) Dessen Reagentien. S. 296 u. 297.

derschlag ab, der durch Einwirkung des Lichtstoffes mehr dunkler erscheint.

§. 52.

Die Reaction des Silbersalzes auf phosphorsaure und salzsaure Salze ist bekannt. Obgleich die Verbindung der Salzsäure noch durch jenes in einem sehr hohen verdünnten Zustande (man rechnet, daß eine Lösung, worin $\frac{1}{10}$ salpetersaures Silber befindlich ist, noch eine verdünnte salzsaure Natronlösung = 100000 anzeigt) ausgemittelt wird, so ist hier vorzüglich zu bemerken, daß

1) das arsenigt-saure Salz, wenn es etwa mit jenen verwechselt werden sollte, doch bei einer solchen Verdünnung nicht angezeigt,
2) die entstandene Trübung, durch das erzeugte salzsaure Silberoxid veranlaßt, erst weiß und durch den Lichtstoff röthlich gefärbt wird.
3) Bei einer Verdünnung, wo das Aufsammeln des Niederschlags geschehen kann, die Reductionsmethode das Weitere aufhellen wird.

Die phosphorsauren Salze verhalten sich anders. Bei einer 20000fachen Verdünnung, das Maximum der Anzeige durch das Silbersalz, entsteht eine weißliche Trübung, und bei einer 100fachen geht der anfangs weiße, käseartige Niederschlag rasch ins Gelbliche und Bräunliche über. Je mehr nun das phosphorsaure Salz verdünnt ist, um desto minder ist die gelbe Farbe, also, wenn noch das arsenigt-saure Silber mit gelber Farbe erkannt wird, hört schon die weiße Trübung bei den phosphorsauren Salzen auf. Vegetabilische Substanzen, ihre Abkochungen, verursachen hier keine abweichende Resultate.

§. 53.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxide ange-

wandt, die freie Salpetersäure enthält, so findet ohne Zusatz von Ammoniak keine Reaction Statt, indem das arsenigt-saure Silberoxid in Salpetersäure wieder löslich ist.

§. 54.

Die Einwirkung des Silbersalzes mit Ammoniak auf verschiedene andere vegetabilische und thierische Substanzen ist hier zu bemerken, da sie vielleicht hin und wieder zu Irrthümern Veranlassung geben könnte:

a) Mit Zwiebelabkochung wird eine weiß-gelbliche Trübung erzeugt.

b) Knoblauch-, Petersilien- und ähnliche Abkochungen erhalten dadurch eine weingelbliche Färbung ohne Niederschlag.

c) Arsenigte Säure nebst Knoblauch bewirkt mit diesem Prüfungsmittel einen dunkelgelben Niederschlag.

d) Petersilien- und Zwiebelabkochung mit arsenigter Säure werden dagegen citronengelb niedergeschlagen.

e) Theeaufguß und arsenigte Säure erhalten einen Niederschlag von weiß-gelblicher Farbe, der durch den Lichtstoff bald schwärzlich erscheint.

f) Kaffee und weißer Arsenik werden (auch schon durch bloßes Silbersalz ohne Zusatz des Ammoniaks) dunkelgelb gefällt.

g) Nach Orfila wird ein Gemenge von 10 Theilen Wein und 1 Theil gelöster arsenigter Säure durch das salpetersaure Silber weiß gefällt. Auch findet dasselbe bei einem Verhältnisse von 10 zu 7 statt. (Aetzammoniak im geringern Ueberschuß bewirkt hier ein ganz anderes Resultat, nämlich die gelbe Färbung des Niederschlags.)

h) Die thierischen Substanzen, namentlich Galle, Milch, Picromel, Eiweiß u. s. w. mit arsenigter Säure in Berührung gesetzt, bewirken durch das salpetersaure Silber

die Absonderung des weißen, wenigstens ins Graue übergehenden Niederschlags; auch durch Zusatz von Ammoniak wird der reine citronengelbe Niederschlag nicht erhalten.

§. 55.

Aus den hier angeführten Thatsachen ersehen wir im Ganzen, daß das salpetersaure Silber für sich und auch mit Ammoniak, nur als ein bestätigendes Mittel auf arsenigte Säure betrachtet werden kann. Ich verweise hier auch noch auf das Verhalten gegen andere metallische Stoffe (z. B. des Brechweinsteins) unter gewissen Umständen, welches leicht zur Verwechselung mit Arsenik Veranlassung geben könnte. Dieses ist gehörigen Orts beschrieben.

§. 56.

Unter einem eigenen Abschnitte werden wir nun die Art und Weise angeben, wie die Ausmittelung der arsenigten Säure aus dem Inhalte des Magens u. s. w. Statt findet. Die Zusammenstellung der einzelnen Versuche wird für den practischen Arbeiter ein größeres Interesse erregen.

§. 57.

Unter den Methoden zur Auffindung des genannten Giftes bezeichnen wir hauptsächlich diejenige von Hahnemann [1]), Rose [2]), Roloff [3]), Fischer [4]), Monheim [5]).

Hahnemann schreibt vor, die im Magen enthaltenen

---

1) Im a. Werke.

2) In Gehlens Journal für Chemie und Physik. 2 Band. S. 665.

3) In Kopps Jahrbuch der Staatsarzneikunde. 5 Th.

4) N. W. Fischer, de modis arsenici etc. 4. Breslau 1812.

5) Monheims praktische Versuche über diesen Gegenstand habe ich im Nachtrage erörtert.

Substanzen mit Wasser anhaltend zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren, wenn sie acide oder kalisch ist zu sättigen, und sodann als Prüfungsmittel das Kalkwasser, Kupferammoniak und geschwefelten Wasserstoff anzuwenden. Von der Reduction des Arseniks u. s. w. ist nicht die Rede.

Rose erkannte das Mangelhafte der Untersuchungsmethode des Hahnemann, und schlug vor, im Fall die Flüssigkeit des Magens nichts Verdächtiges enthält, diesen Theil selbst in Stücke zu zerschneiden, und unter Zusatz von 2—4 Drachmen kaustischem Kali mit reinem Wasser zu kochen, da nur das Kali eine völlige Befreiung der arsenigten Säure von der thierischen Substanz bewerkstelligen kann. Man filtrirt nun das Fluidum, dessen Farbe mehr oder weniger dunkel ist, und fügt so lange Salpetersäure hinzu, bis die Farbe hellgelb erscheint, wobei das Oxygen der Salpetersäure den animalischen Stoff zerstört, und zugleich mit dem Kali eine Vereinigung eingeht. Gewöhnlich ist ein Ueberschuß der Salpetersäure vorhanden, weshalb wiederum während des Kochens kohlenstoffsaures Kali zur Neutralisation zugesetzt werden muß. Die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wird durch frisches Kalkwasser gefällt, wobei der arsenigt- (auch theilweise durch den Sauerstoff der Säure erzeugte arsenik-) saure Kalk gut ausgesüßt und getrocknet wird. — Es wird nun mit einem halben Theil Boraxsäure der Sublimation unterworfen. Rose erhielt hier noch $\frac{1}{8}$ Gran Arsenik angezeigt.

Roloff bestimmt die gesonderte Untersuchung des Magens und der darin gefundenen Substanzen. Nach ihm soll man erst Salpetersäure und dann kaustisches Kali anwenden, also die umgekehrte Methode.

Statt des Kalkwassers schreibt er zur Fällung Schwefelwasserstoff vor, und will aus der gebildeten Arseniksulfüre die

Reduction geschehen lassen. Nach mehreren Versuchen lieferten ihm 2, 25 Gran der Schwefelverbindung 0, 125 metallisches Arsenik, also nur $\frac{1}{20}$ vom Gewichte des Niederschlages.

Fischer hat verschiedene Operationen aufgezeichnet.

a) Nach der Roseschen Methode die Abkochungen zu unternehmen, und dann die erhaltene Flüssigkeit mit Kalkwasser, geschwefeltem Wasserstoffgase, Kupferammoniak und mineralischem Chamäleon (wo die uns bekannten Erscheinungen Statt finden) zu behandeln.

b) Einen andern Theil der Flüssigkeit mit Kalkwasser zu versetzen und den Niederschlag nach Rose's Methode der Sublimation zu unterwerfen.

c) Einen andern Theil der Flüssigkeit der Wirkung der voltaischen Säure auszusetzen.

d) Zu beobachten, ob das in beiden letztern Fällen reducirte Metall auf Kohlen (oder auf heißes Blech) einen Knoblauchsgeruch verbreitet.

Anmerkung. Ueber die Reduction des Arsenikmetalles durch den Galvanismus habe auch ich Versuche unternommen, die mir ein schönes Resultat ergaben, und wobei es nicht einmal nothwendig ist, verstärkte galvanische Ströme mit dem Oxide in Verbindung zu setzen, wenn man sich Zeit zur gehörigen Einwirkung nimmt.

Nach Fischer soll man eine an beiden Enden offene Glasröhre an einer Seite mit Blase verbinden, und nun flüssige arsenigte Säure hineinschütten. Diese Röhre soll in ein Gefäß, welches wenig gesäuertes Wasser enthält, gesetzt werden. Mit diesem Letzteren kömmt der positive Pol der Säule in Berührung, während in der Röhre selbst der negative Pol des andern Drathes (rein polirt) gesetzt wird. Nach Verlauf (einiger Zeit, gewöhnlich 36 — 48 Stunden bei sehr verdünnter Arsenik-

lösung) findet man, daß das Ende des negativen Drathes mit einer weißlich-metallischen Kruste überzogen ist. Fischer fand durch eine Säule von 50 Plattenpaaren, einen Zoll im Diameter, noch die Reduction möglich, wenn $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{60}$ Gran weißen Arseniks vorhanden war. Der mit der metallischen Substanz versehene Drath erhitzt, läßt den Knoblauchsgeruch verrathen. Durch Hülfe der Lupe kann man das krystallinische Gefüge leichter erkennen.

Jaegers Versuche fielen (schon früher angestellt) nicht immer glücklich aus, indem derselbe beide Enden in die liquide arsenigte Säure leitete.

Meine angestellten Versuche ergeben, daß es allerdings nothwendig sey, einen gewissen Grad der Verdünnung des Wassers (zur Säurung) zu berücksichtigen, wie auch die Stellung der beiden Pole Einfluß auf das vollkommene Gelingen hat. Die in Tafel I. erfolgende Zeichnung versuche die nähere Aufhellung, da vielleicht die bloße Beschreibung noch einiges Dunkel zurücklassen möchte. Man wird aus derselben ersehen, daß ich die Stellung der Glasröhre in dem theilweise mit gesäuertem Wasser gefüllten Cylinder verschiedentlich wählte. — Das gesäuerte Wasser (1 Theil Salzsäure zu 200 Theilen Wassers) wird bis zum Punkte x. x. im Cylinder gegeben. Die Glasröhre p. kann übrigens beinahe mit der liquiden arsenigten Säure gefüllt seyn, wobei das Ende des negativen Draths o. oben bei m. mit einem durchbohrten Korke befestiget ist; die Glasröhre p. dagegen durch einen auf dem Cylinder befindlichen Deckel, welcher in der Mitte eine Höhlung besitzt, durchgeht, und so fest gehalten wird. Das positive Ende des Drathes n. muß in vertikaler Richtung mit dem Ende desjenigen von o. angebracht werden. Man bezweckt dies, wenn die letzten Glieder des Poles nicht beweglich, sondern in der bezeichneten Richtung erscheinen.

Nach den Gesetzen des Galvanismus wird man schon nach einigen Stunden die Entwickelung von Oxygen am + Pole bemerken, während am — Pole sich nach und nach das reducirte Arsenik absetzt [1]).

§. 58.

Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich anführen, daß es mir stets practisch schien, die Rose-Fischersche Methode zur Ausmittelung der arsenigten Säure zu befolgen. Man muß darauf Acht haben, die innern Wände des Magens und Zwölffingerdarms, dessen Inhalt ebenfalls zur chemischen Analyse wie bekannt benutzt wird, gehörig zu untersuchen, ehe an ein Zerkleinern jener thierischen Theile gedacht wird, ob man nicht noch Theilchen des weißen Arseniks mittelst der Lupe darin entdecken und absondern kann, da es sodann mit der Darstellung des Corporis delicti wieder schwierig ist. Gewöhnlich findet dann auch eine Entzündung an solchen Stellen Statt. Durch Abspülen und nachherigen Schlemmen gelingt es oftmals, die metallische Substanz rein zu erhalten, indem ja die Vergiftungen häufiger mit concreter als flüssiger arsenigter Säure geschehen. Die erhaltene weiße Substanz wird mit Wasser gekocht, und die filtrirte Flüssigkeit der Prüfung mit der bekannten Reagention unterworfen, nachdem dieselbe in zwei gleiche Hälften getheilt war, wobei die andere Hälfte mit Kalkwasser zur Fällung und Benutzung des Niederschlages zur Reduction dienen muß. Auch die erhaltenen Niederschlage der ersten Hälfte müssen mög-

1) Buchner (dessen Toxicologie S. 410.) bemerkt, daß man das Gas, welches etwa bei dieser Operation entwickelt wird, sammeln müsse, da es Arsenikwasserstoffgas sey, und so oftmals ein Theil des Arseniks verloren gehe, was in quantitativer Hinsicht wohl zu berücksichtigen ist.

lichst zur Reduction und Behandlung eines Theils des Metalles auf ein heißes Blech, um den Knoblauchsgeruch wahrzunehmen, benutzt werden.

Die flüssigen Substanzen des Magens und Zwölffingerdarms werden auf bereits erörterte Weise in Porcellan-Gefäße unter Zusatz von reinem Wasser und Aetzkalis (die anzuwendende Menge dieses Letzteren ergiebt sich aus der Flüssigkeit, der Trennung der fettartigen Theile u. s. w. von selbst) gekocht und nachher in der Siedhitze bis züm geringen Ueberschuß reine Salpetersäure hinzugefügt, die gewöhnlich eine hellere Färbung der Flüssigkeit verursacht, und dann wiederum reines kohlenstoffsaures Kali hinzugefügt, um die Sättigung zu veranlassen. Man filtrirt nun die Lauge und behandelt die rückständigen Theile gewöhnlich noch einmal mit der Hälfte jener Stoffe, und filtrirt diese zweite zur Ersten, wobei man jedoch auch den Rückstand einstweilen aufbewahrt. Warum? wird in einem der nachfolgenden Paragraphen gemeldet werden. Dann dampft man die filtrirte Lauge (nach Befinden der Concentration) mehr ein, theilt sie in verschiedene Hälften, und unternimmt wie oben, sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Beziehung die Untersuchung, wobei als Hauptproceß, um das Corpus delicti darzustellen, die Reduction nicht verabsäumt werden darf.

§. 59.

Es ist für den gerichtlichen Arzt sehr nothwendig, im Fall bei einem vergifteten Individuum Erbrechen voranging, (hierüber ein Weiteres in Orfila's Handbuche) sich dieser Substanz zu bemächtigen, und auch von den Chemikern einer Analyse zu unterwerfen. Häufig kann man schon durch bloßes Schlemmen mit reinem Wasser den arsenikalischen Körper hier erhalten. Man verabsäume dann nicht, das abgegossene Wasser (mit den ausgebrochenen Substanzen) gleich zur Abkochung zu benutzen.

§. 60.

Würde dieses Erbrechen und die arsenigte Säure wegzuschaffen, mit Brechweinstein veranlaßt, so muß man wohl auf die Erscheinungen Acht haben, die mittelst der Reagentien auf weißen Arsenik, in der nachfolgends auf bereits bekannte Art und Weise erhaltenen Lauge, Flüssigkeit u. s. w., da sich auch jenes Spießglanzpräparat in ihnen befindet, herbeigeführt werden. Ich habe die vorzüglichen Eigenschaften des weißen Arseniks in Vergleich anderer Substanzen noch in einer Tabelle am Schlusse der Arsenikalien nahmhaft gemacht, sonst auch bei den einzelnen metallischen Stoffen näher erörtert. Wir finden hier oft in physischer Hinsicht übereinstimmende Resultate, wo die Niederschläge zu Verwechselungen Veranlassung geben können. Da der Quecksilbersublimat auch zu jenen gehört, so ist ebenfalls das Verhalten derselben zu den Reagentien der arsenigten Säure berücksichtiget.

§. 61.

Ohne mich auf den Nutzen der Hydrosulfuren in therapeutischer Hinsicht bei Arsenik-Vergiftungen mehr einzulassen, da dieses außer meinem Gesichtskreise ist, will ich nur bemerken, daß dieselben sehr häufig als Gegenmittel im Anfange gegeben werden. Bei der Obduction muß man nun diesen Körper (den gebildeten Schwefelarsenik) sorgfältig sammeln, (so auch, wenn derselbe durch ein Brechmittel veranlaßt, vom Individuo ausgeworfen war) und näher prüfen. Theilweise kann man ihn mit Kohle der Reduction unterwerfen, sonst jedoch das von Klaproth angegebene Verfahren zur Analyse beobachten. Diese Arseniksulfure wird mit dem zwölffachen Gewichte einer reinen Salpetersäure von 1, 225 sp. G. in einer Phiole so lange gesiedet, bis kein salpeterhalbsaures Gas entwickelt wird. Durch diese Operation hat der Sauerstoff, sowohl den Schwefel wie den

Arsenik in vollkommene (leicht lösliche) Säuren verwandelt. Die Schwefelsäure wird zuerst durch essigsauren Baryt abgeschieden und die abfiltrirte Flüssigkeit nebst Aussüßwasser mit salpetersaurem Bleioxide behandelt, wobei arseniksaures Blei gebildet wird.

Dieses Letztere wird sodann vorsichtig durch die quantitative Menge Schwefelsäure zerlegt [1]), der Niederschlag (schwefelsaures Bleioxid) abfiltrirt, ausgesüßt, und die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Kali gesättiget, wobei nun essigsaures und arseniksaures Kali entsteht. Letzteres wird leicht durch Reagentien entdeckt. Namentlich bildet

a) salpetersaures Silberoxid bis zu 10000facher Verdünnung eine rothbraune Farbe und späterhin Niederschlag.

b) Salpetersaures Eisenoxid bis zur 20000fachen Verdünnung, arseniksaures Eisenoxid, im Ammoniak und stärkeren Säuren löslich.

c) Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugt einen gelblich weißen Niederschlag bis zu 10000facher Verdünnung, als arseniksaures Quecksilberoxidul [2]).

§. 62.

Durch das Kochen der, mit weißem Arsenik vermengten Substanzen mittelst Salpetersäure nach Rolof's Methode kann es geschehen, daß auch hier schon vollkommene Arseniksäure erzeugt wird, und man muß daher Acht haben, in diesem Falle die Erscheinungen wohl zu unterscheiden. Bei der der Rose-

---

1) 100 Theile arsenigt-saures Blei enthält 33, 6 Arseniksäure nach Klaproths Untersuchungen.

2) Ein Weiteres über Arseniksäure und deren Salze, besonders in Beziehung auf Monheims Versuche, sehe man am Schlusse dieses Buches im Nachtrage.

schen Methode hat man dies nicht zu befürchten. Die Niederschläge durch Silber und Eisensalze mit der vollkommenen Arseniksäure dargestellt, können sehr gut auf Reduction des Metalls benutzt werden.

Schwierig ist dieses mit den Quecksilberverbindungen, da dieses Metall sich theilweise mit verflüchtiget.

§. 63.

Der Reductionsmethode haben wir wiederholt Erwähnung geleistet. Am sichersten kann dieses aus dem arsenigtsauren Kalke vorgenommen werden. Dieser Letztere wird nach gehörigem Aussüßen getrocknet, sodann mit dem vierten Theile seines Gewichts gut ausgeglühten Kohlenpulvers und dem achten Theile Boraxsäure in einer an beiden Enden verschlossenen Glasröhre nach und nach erhitzt, bis in dem kältern Raume der Röhre sich ein grauer metallischer Anflug sammelt, der eine Verbindung des reducirten Metalles mit Suboxide ausmacht. Aus den Arseniksulfuren ist, wie schon erwähnt, die Darstellung schwieriger, indem sich ein Theil derselben mit sublimirt.

Es gelingt hier besser, wenn man die Sulfuren mit gleichen Theilen verwitterten Natrons und $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver vermengt. Dabei wird Schwefelnatron und Kohlensäure erzeugt, die ein Zerspringen der Glasröhre veranstalten kann, wenn man die Erhitzung nicht nach und nach vornimmt. — Anzurathen ist es, um ein sicheres Resultat zu erhalten, wie es bei den gerichtlichen Untersuchungen nothwendig ist, sich dazu besonders kleiner Geräthschaften von Glas zu bedienen, die man so sehr billig verfertigen lassen kann. Nachstehende Einrichtung fand ich am zweckmäßigsten. (Siehe Tafel 2.)

Der Kolben a. wird, nachdem er bis zu einem Viertheile mit der schwarzen Substanz angefüllt ist, auf den bekannten Ringapparat gesetzt, und nun der Helm b., woran die Röhren

c. befestiget, auflutirt. Diese Letztere wird mit einer andern Röhre d., deren unterer Schenkel in eine hydrargyro-pneumatische Wanne führt, in Verbindung gesetzt. Sobald man nach und nach durch die Lampe p. den Kolben erhitzt, wird sich die metallische Substanz im Helme ansetzen, und das sich entwickelnde kohlenstoffsaure Gas im Recipienten x. ansammeln. Nach vollendeter Operation kann man das Corpus delicti leicht vorzeigen, ohne eine Zertrümmerung des Apparates vorzunehmen.

Man muß nur Acht haben, den Hals des Kolbens, nachdem die Masse hineingeschüttet worden ist, wiederum zu reinigen, so auch die Erhitzung nach und nach vorzunehmen. Diese Letztere braucht übrigens nicht so stark zu seyn, als wenn Sauerstoffgas auf bekannte Weise aus dem rothen Quecksilberoxide entwickelt wird. — Die Arseniksulfuren, wenn sie mit Kalien zusammengeschmolzen werden, bewirken nur leicht ein Zerspringen des Glasapparats, desfalls ist auch schon der arsenigtsaure Kalk zu den Reductions-Processen in Vorschlag zu bringen.

Uebrigens kann man kleine Quantitäten des arsenigtsauren Kalkes schon rasch zur Reduction befördern, wenn man dieselben in ein Uhrglas (von gleichförmiger Stärke) bringt, und ein anderes darüber deckt, sodann nach und nach erhitzt. In diesem Falle ist es zweckmäßig, statt der Kohle etwas Oel anzuwenden, da die Erhitzung dann minder heftig zu seyn braucht.

§. 64.

Dasjenige, was wir über die arsenigte Säure chemisch erwähnt haben, gilt auch von den uns bekannten Verbindungen derselben mit den Kalien und andern basischen Körpern, welche auf bekanntem Wege durch Hülfe der angeführten weißen Reagentien zersetzt werden können. Zu bemerken ist hier jedoch, daß bei diesen Salzen

a) die Hydrothionsäure nicht so eine Veränderung darin hervorbringt (neutralen Salzen), wie bei der arsenigten Säure allein, sondern der Zusatz irgend einer stärkeren Säure den Niederschlag von citronengelber Farbe erst erfolgen läßt.

b) Salpetersaures Silberoxid wirkt hier schon ohne Zusatz des Ammoniaks (wiewohl nicht so kräftig), indem es das Kali- und Natronsalz zersetzt. Leichter geschieht die Zersetzung mit arseniksaurem Ammoniak. Während, meiner Beobachtung zufolge, bei den erst genannten Salzen im Durchschnitt bei einer Verdünnung = 50000 des arsenigtsauren Kalis oder Natrons der gelbe Niederschlag erfolgt, geschieht dies beim Ammoniak noch bei derjenigen = 66, 800. So wie Roloff $\frac{1}{400000}$ anführt, findet jener nicht mehr Statt, sondern höchstens noch ein geringes Schimmern von opalisirender Farbe. Die Anfangs citronengelben Niederschläge nehmen auch durch längere Einwirkung des Lichtstoffes eine ins Bräunliche und Schwarze übergehende Färbung an.

§. 65.

Wir haben nun noch Einiges über die Ausmittelung der arsenigten Säure im freien und gebundenen Zustande zu erörtern, wobei wir den Leser weiter oben, wo von der Rose-Fischerschen Methode die Rede war, zurückführen wollen. Buchner [1]) scheint mit Zier [2]) dahin einverstanden zu seyn, daß die Anwendung des Aetzkalis sowohl, wie auch der Salpetersäure manchen Nachtheil bei der Analyse herbeiführen

---

1) Dessen Toxicologie. S. 409.

2) Zier de investigando Deut-oxido arsenici in cadaveribus animalium veneno interfectorum. Heidelb. 1819.

könne. Hinsichtlich des Kalis wäre zu bemerken, daß wenn keine arsenigte Säure, jedoch irgend ein anderes metallisches Gift, z. B. Sublimat, Brechweinstein u. s. w. vorhanden sey, dieses Letztere leicht bei dem ersten Auskochen mit Kali aus dem gelösten Zustande in Form des Quecksilber- und Spiesglanzoxides u. s. w. abgeschieden und dadurch den weitern Nachforschungen entgehen könne, wenn nicht späterhin etwa Salpetersäure im prädominirenden Zustande zugesetzt würde, um die metallische Substanz von neuem zu lösen. Die Salpetersäure habe hier das Angenehme (wie auch schon Roloff bemerkt, der dieselbe gleich Anfangs zum Auskochen der thierischen Substanzen vorschlägt) daß solche fremdartige metallische Substanzen gleichfalls mit gelöst würden, ohne daß die größere Reaction auf beigemengte thierische Substanzen wie Fett, Faserstoff, Eiweißstoff, Schleim u. s. w. erfolge, wie auch bei dem Kali Statt fände, welches Letztere nun weit mehr davon löse und seifenähnliche Massen erzeuge. Dieses Letztere ist zwar in der Ordnung, doch Anfangs bei der Operation, wenn arsenigte Säure vorhanden gewesen, nur wünschenswerth, da das Kali ebenfalls dieselbe weit stärker löst, wie die Salpetersäure, und zugleich jene Seifen ꝛc. bilden muß, um das Einhüllungsmittel des Arseniks zu zerstören.

Die nachfolgenden Antheile Salpetersäure heben ja dies Verhältniß ganz auf, und außerdem ist der Zusatz des Aetzkalis gleich Anfangs auch nach der Menge der vorhandenen thierischen fremdartigen Substanzen zu bestimmen. Was übrigens den Satz betrifft, daß nicht arsenikalische Körper gleich Anfangs durch das Kali gefällt werden können, so will ich dieses durchaus nicht in Abrede stellen, und habe auch schon früher bemerkt, daß der Rückstand von der Abkochung, sey es nun noch von dem Contentis oder anderer Form, sorgfältig geprüft werden

muß,

muß, wenn man es für nöthig erachtet. Wäre z. B. Spießglanzoxidul (aus dem Brechweinstein) vorhanden, so könnte man dasselbe mit Salzsäure behandeln und nun so weiter verfahren, wie wir bei der Abtheilung jener Substanzen selbst erörtern werden. Zier glaubt eine sichere Methode zu geben, wenn man nach ihm den Inhalt des Magens zuerst mit einer hinreichenden Menge Wassers verdünnt, und den flüssigen Antheil durch ein feines Haarsieb seihet, welches Fluidum sodann mit Reagentien geprüft wird; so auch den Rückstand entweder mit bloßem Wasser kocht, oder wenn diese Operation noch keinen glücklichen Erfolg verspricht, mit $1\frac{1}{2}$ Unzen essigsauren Kali und überflüssiger Essigsäure nebst Wasser auskocht, und nach dem Filtriren die Flüssigkeit wie bekannt prüft. Zier fand durch Versuche, daß 1 Theil weißen Arseniks in 3 Theile essigsauren Kalis mit nur wenigem Wasser gesotten, lösbar sind.

Hahnemann hat bekanntlich schon die erste Methode, das Sieden mit einfachem Wasser, vorgeschlagen. Das Unzweckmäßige ist längst durch Rose, Roloff u. a. anerkannt. Meinen Versuchen zufolge bietet die Anwendung des essigsauren Kalis dennoch wieder das Unangenehme dar, daß die Substanzen, welche die arsenigte Säure umhüllt halten, nicht vollständig davon getrennt, und dieses nur durch den Proceß der Saponification bewerkstelliget werden kann. Man befolge daher nur immer die Methode, durch Abspülen sich gleich Anfangs der etwa vorhandenen conkreten arsenigten Säure zu bemächtigen, diese für sich zu untersuchen und dann, wie angegeben, zu verfahren, jedoch ein Augenmerk auf den Rückstand nach der Behandlung mit Kali zu richten, und denselben besonders zu untersuchen. —

Die Methode der Untersuchung eines solchen Rückstandes habe ich näher bei Quecksilber=, Kupfer=, Bleizucker=, Spieß=

glanzsalzen u. s. w. angezeigt, wobei, wie auch oben bemerkt wurde, das Verhalten im Vergleich der arsenigten Säure näher auseinandergesetzt ist, um mögliche Irrthümer zu vermeiden. Zu diesem Ende weise ich auch auf die hinten angehängten Tafeln hin, die bei den Hauptsachen wenigstens eine leichtere Uebersicht gewähren.

§. 66.

Die Arseniksäure, acidum arsenicicum, als vierte Oxidationsstufe des Arsenik-Metall's, enthält in 100 Theilen:

	Berzelius.	Bucholz.	Richter.
Arsenik	65, 30.	72.	74, 09.
Oxygen	34, 70.	28.	25, 91.

	Proust.	Thomson.
Arsenik	65, 4.	65, 62.
Oxygen	34, 6.	34, 38.

Angaben, die außer denen von Bucholz und Richter ziemlich übereinstimmend sind. Die Arseniksäure erscheint als eine weiße, feste, geruchlose Masse von 3, 391 sp. G. Sie röthet das Lackmuspapier, ist leicht löslich in Wasser, zerfließt an der Luft und besitzt einen sehr sauren ätzenden Geschmack, wobei sie sehr zerstörend auf die thierische Oeconomie wirkt. — Sie ist bei weitem feuerbeständiger, als die andern Arsenikverbindungen, und nur bei fortgesetzter Erhöhung der Temperatur wird sie dadurch verflüchtiget, daß sie sich in Oxygen und arsenigter Säure zersetzt. Beim Schmelzen greift sie die irdenen und gläsernen Geräthschaften sehr an.

§. 67.

Das Kalkwasser bewirkt mit dieser Säure einen weißen Niederschlag zu arseniksaurem Kalk, bei einer 600fachen Verdünnung, die meinen Versuchen zufolge dieses Verhältniß übersteigt. In 100 Theilen des noch wasserhaltigen Niederschlages

sind nach Berzelius 50, 90 Arseniksäure, 25, 18 Kalk und 23, 92 Wasser enthalten, welche Angabe mit der von Bischof, sowohl des künstlich erzeugten arseniksauren Kalkes, wie auch des natürlichen Pharmakolithes, beinahe übereinstimmend ist.

§. 68.

Der arseniksaure Kalk, auf bekannte Weise mit ⅛ Kohlenpulver und Boraxsäure erhitzt, wird ebenfalls in kohlensauren Kalk und Arsenik-Metall zerlegt, weshalb man diesen Reductionsproceß, wenn die Vergiftung mit Arseniksäure Statt gefunden haben sollte, ja nicht versäumen muß.

In Beziehung der bei der arsenigten Säure angeführten Erscheinung mit den Abkochungen vegetabilischer Substanzen, will ich bemerken, daß dasselbe auch hier bei der Arseniksäure gilt, jedoch indem der weiße Niederschlag mehr in die Augen fällt.

§. 69.

Das Barytwasser bildet vorzüglich dann rascher einen Niederschlag, wenn die Arseniksäure vorher in einem neutralen Zustande mit Kali versetzt war, wobei sodann arseniksaurer Baryt erzeugt wird, der getrocknet nach Berzelius aus 42, 95 der Säure und 57, 05 Barytes besteht, und ebenfalls durch Kohle zersetzt werden kann. Für sich angewandt, ist dieses Reagens weniger wirksam, als das vorige.

§. 70.

Das mineralische Chamäleon bewirkt hierbei ganz andere Erscheinungen, als bei der arsenigten Säure. Nämlich die, wie andere freie Säuren, indem die Farbe sogleich Anfangs ins Cochenillrothe übergeht, jedoch nach längerer Einwirkung bräunlich wird, indem sich auf Kosten des mehr oxidirten Eisens schwefelsaures Manganoxidul erzeugt.

§. 71.

Das Ammoniakalkupfer bewirkt mit dieser Säure keinen grünen, sondern einen hellbläulichen Niederschlag, als arseniksaures Kupferoxid, und ist daher vorzüglich abweichend im Vergleich der arsenigten Säure. In Verbindung mit einigen grünfärbenden Vegetabilien könnte zufällig die Farbe mehr verändert werden, doch habe ich diese beiden oben genannten Körper nicht beobachtet.

§. 72.

Die Hydrothionsäure und ihre Verbindungen liefern andere Erscheinungen. Es setzt sich nach längerer Zeit ein feiner, weißer Niederschlag ab, der reines Schwefelhydrot ausmacht. Ist jedoch noch spurweise arsenigte Säure vorhanden, so wird die Färbung citron-gelb. Nach Pfaff soll die vollkommene Oxidation des Arseniks oft schwierig seyn, was ich jedoch nicht gefunden habe.

§. 73.

Ist Arseniksäure in irgend einer Flüssigkeit mit Grund zu vermuthen, so experimentirt man sicherer, wenn man dieselbe zuvor mit Kalien sättiget, und sodann die Reagentien anwendet. Im neutralisirten Verhältnisse wirken nämlich verschiedene Reagentien wei sicherer darauf, wiet im isolirten Zustande der Säure.

§. 74.

Eben so arseniksaure Salze. Salpetersaures Silberoxid bewirkt hier bis zur 10000fachen Verdünnung noch die Erscheinung einer rothbraunen Farbe, (arseniksaures Silberoxid,) die unter allen Verhältnissen Statt findet, selbst, wenn die oben bei der arsenigten Säure genannten fremdartigen Körper zugegen seyn sollten.

§. 75.

Eisenoxidsalze, namentlich salzsaures Eisenoxid, liefert noch bei einer Verdünnung = 20000 eine weiße Trübung durch arseniksaures Eisenoxid. Ich fand die Grenze, wo man noch ein Auffammeln des Niederschlages bewirken kann, = 15000.

§. 76.

Salpetersaures Quecksilber-Oxidul bewirkt noch einen gelblich-weißen Niederschlag bei einer 10,000fachen Verdünnung. Dieses Prüfungsmittel kann jedoch nur als bestätigend angesehen werden, da so viele andere Körper zersetzend auf obiges Salz wirken.

§. 77.

Schon oben bemerkte ich, daß wohl neben arsenigter Säure die Arseniksäure dadurch in irgend einer Flüssigkeit vorhanden seyn könnte, wenn dieselbe mit Salpetersäure gesotten wird, da diese theilweise den weißen Arsenik zu oxidiren vermag. Man muß daher bei criminellen Fällen hierauf seine Aufmerksamkeit richten.

§. 78.

Die Verbindungen des Arseniks mit dem Schwefel, welche allerdings nach Renaults Versuchen, künstlich dargestellt, tödtlich auf den thierischen Organismus wirken, weshalb man auch Zweifel in die gegenwirkende Kraft der Hydrosulfuren gesetzt hat, haben wir bereits in Betreff der auf jenen Wegen erhaltenen, verschiedentlich oben gedacht, zumal, was die Untersuchungen derselben anbelangt, wenn vielleicht die Masse durch Erbrechen oder nach einer Section gefunden ward. Wir kennen ihrer im natürlichen Zustande zwei Arten, den natürlichen Operment (gelben Schwefelarsenik) 60, 92 Arsenik-Metall und 3908 Schwefel, ferner den rothen Schwefelarsenik

(Realgar) aus 70 04 Metall's und 29 96 Schwefels [1]). Ueber ihre Wirkungen sind die Meinungen getheilt; Einige glauben, daß der künstlich erzeugte schon bei geringeren Dosen tödtlich, Andere dagegen, daß der natürliche bei stärkeren Gaben selbst nicht so schädlich wirken [2]) [3]). Dies ist Renaults und Hoffmanns [4]) Meinung. Nach Ersteren können Thiere ℥ii und mehr desselben verschlucken, während bei dem künstlichen schon etliche Gran tödtlich wirken. Für uns, bei der Tendenz dieses Werkes hauptsächlich nur das Chemische zu berücksichtigen, ist es Zweck, ein Augenmerk darauf zu richten, warum die Wirkung so verschieden ist, und man kann meiner Meinung zufolge nur die Cohäsion der einzelnen Theile beider Producte in Vergleich stellen. Bei dem künstlichen ist die Mischung nicht so innig, wie bei dem natürlichen; daher vermag auch schon der Chylus mehr lösende Kräfte auszuüben. Wir können uns in der That davon überzeugen, wenn wir beide Producte mit lösenden Substanzen (natürlich, mineralische Säuren) in Verbindung bei gewissen Temperaturen setzen. Schon schwach verdünnte Essigsäure nimmt mehr von der künstlichen Arseniksulfure, wie von der natürlichen auf.

Smiths Beobachtungen gehen dahin aus, daß ebenfalls bei Dosen von zwei Drachmen, das Operment schon bei äußerlicher Anwendung den Tod herbeigeführt hat.

---

1) Berzelius nimmt nun noch ein braunes Schwefelarsenik an, indem 4 Theile Schwefel und 1 Theil Arsenik geschmolzen werden. 100 Theile enthalten Arsenik 26, 47 + 73, 53 Schwefel.

2) Orfila Toxicologie. B. 1. S. 249.

3) Ephemerides natur. Curiosor. Vol. V. Observat. c. 11. pag. 353.

4) Observationum physico-chemicarum Libr. III.

Bei Gelegenheit des Schwefelwasserstoffgases haben wir angeführt, wie solche Arseniksulfuren bei den gerichtlichen Untersuchungen zu zerlegen sind, um das Corpus delicti zu vervollständigen.

§. 79.

Die Verbindung des Arseniks mit dem Wasserstoffgase ist dagegen unter allen Arsenikverbindungen das am heftigsten wirkende Gift, und der berühmte Chemiker Gehlen starb an einer solchen Vergiftung als Opfer seiner Forschungen. Die ältern Bereitungsarten dieses Gases gingen dahin aus, daß man Arsenikeisen oder Arsenik und Zink geschmolzen mit Salzsäure übergießt und das Gas in einer hydrargyropneumatischen Geräthschaft auffängt. Zuerst entwickelt sich meistens ein mit wenigen arsenikalischen Theilen imprägnirtes Wasserstoffgas, dann folgt das gewünschte Gas, welches sich durch den eigenthümlichen Knoblauchgeruch, welcher Geruch auch beim Verbrennen Statt findet, auszeichnet. Man muß jede Gelegenheit meiden, dieses Gas einzuathmen.

Gehlens unglückliches Ende liefert die Bestätigung der besten Bereitung mittelst der Kalilauge, indem dieselbe zu 3 Theilen mit dem Arsenik zu 1 Theil zur Trockne gekocht ward, wobei sich ebenfalls diese Gasart entwickelt. Es geschieht hier die Zersetzung des Wassers durch Einwirkung der metallischen Substanz. Gehlen fand das Gas geruchlos, und hier wichen seine Beobachtungen von denen Tromsdorffs, Gay-Lussac's, Stromeyer's ꝛc., ab.

Die Wirkungen waren höchst furchtbar; denn als er den Geruch erforschen wollte, fand er sich von dem Gas vergiftet.

Ich habe diese Hydrogenverbindung nach Stromeyer's Angabe bereitet, indem man 15 Theile gekörntes Zinn mit 1 Theil Arsenik in einem bedeckten Tiegel schmilzt, und dieses

Metallgemisch mit 5 Theilen mäßig starker Salzsäure gelinde erwärmt, wobei das Wasser zersetzt, eines Theils Arsenikhydrogengas und andern Theils salzsaures Zinnoxid erzeugt wird.

Die Zusammensetzung dieser Gasart wird verschiedentlich angegeben, welches wohl daher rührt, weil es oft Wasserstoffgas beigemengt enthält [1]).

So fanden in 100 Theilen Hydrogen

	Trommsdorf.	Stromeyer.	Bischof.
	14, 5. 22. 28.	2.	2, 745.
Arsenik	85, 5. 77. 72.	98.	97, 255.

Das Arsenikhydrogengas wird auf verschiedene Weise zersetzt. Schon wenn es in Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet wird, wobei sich der Arsenik in mehr oder minder gesäuertem Zustande abscheidet. Dann auch durch Einwirkung der Chlorine, namentlich auch der Salpetersäure, welche, im rauchenden Zustande angewendet, die Zersetzung unter Entwickelung von Feuer geschehen läßt, wobei sodann das oxidirte Arsenik sich abscheidet, und reines Hydrogengas entwickelt wird. Das Verbrennen geschieht meistens in einer bläulichen Flamme.

Die Arsenikalien sind im Stande, die Leichen vergifteter Individuen umzuändern. Hermbstädt [2]) führt einen Fall an, den Dr. Worbis in Wittstock beobachtete, wo sich in einer Leiche, durch Arsenik vergiftet, und längere Zeit beerdigt, zwar die Substanz in bekannter Form nicht vorfand, jedoch beim Eröffnen der Bauchhöhle ein knoblauchartig riechendes Gas entwickelt wurde, welches man für Arsenikwasserstoffgas er-

---

1) Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie. 4 Band, von Meißner. S. 48. 49.

2) Dessen Untersuchungen von Orfila u. s. w. Bd. 1. Seite 260 — 261.

kannte. Man muß bei Obductionen dieser Art sein Augenmerk auf das Auffangen dieser Gasart richten und dasselbe stark mit Wasser schütteln, worauf verdünnte Salpetersäure hinzugefügt wird, welche augenblicklich eine Zersetzung des Arsenikhydrogengases veranlaßt, und arsenigte nebst Arseniksäure (letztere stets in Wasser gelöst) erzeugt, die man leicht durch die abgehandelten und in Betreff der Arseniksäure noch zu verhandelnden Reagentien, entdecken kann.

Die Veränderung der arsenigten Säure in jenen Leichen geschieht durch einen Proceß der Desoxidation, welcher dieselbe erleidet, und wobei der Wasserstoff der Feuchtigkeiten mit dem Metalle zusammentritt.

§. 80.

Die Verbindungen des Arseniks mit dem Phosphor = Selenium, so auch die Legirungen mit Alkalimetalloiden kommen im gewöhnlichen Leben wohl selten vor, und werden so leicht keinen Gegenstand gerichtlich=medicinischer Forschungen ausmachen. — Serullas hat, wie wir schon oben zeigten, darauf aufmerksam gemacht, daß die Kalien mit dem Arsenik eigenthümliche Legirungen eingehen, welche, mit Wasser behandelt, eine Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas veranlassen. Man kann obige Methode der Auffindung nur in seltenen Fällen bei Arsenikvergiftungen in Anwendung setzen, wohl aber die Prüfung arsenikhaltiger Fossilien, namentlich der Spießglanzpräparate, damit unternehmen.

Bemerkung.

Ich verweise nun nochmals nach Durchsicht des Vorgehenden auf den am Ende dieses Bandes aufgeführten Nachtrag

über Arsenikvergiftungen, in welchem namentlich die Versuche erörtert sind, die nach der Beendigung dieses „ersten Theils" erschienen.

Hieher zu rechnen sind namentlich die in neuerer Zeit von Dr. Monheim in Aachen in dessen Schrift: medicinisch-chemische Untersuchung einer an drei Personen vollführten Arsenikvergiftung ꝛc. aufgeführten interessanten Resultate, die ich verschiedentlich nacharbeitete. —

II. Von dem Quecksilber und seinen Verbindungen.

---

§. 81.

Dieses Metall, welches theils im gediegenen, theils mit Schwefel vererzten Zustande, auch mit Salzsäure als Hornerz vorkommt, erscheint bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre in flüssigem Zustande, und erstarrt zur festen Masse bei 39° Centesimal. Es geräth bei 349° C. nach Dalton (etwas mehr als 600° Fahrenheit) in das Sieden, indem es in farbenlose Dämpfe verflüchtiget wird, die sich wiederum im kälteren Raume zur Masse vereinigen. S. spec. G. ist 13, 568 nach Cavendish und Brisson.

§. 82.

Die Verdünstung des Quecksilbers findet aber schon bei weit geringeren Temperaturen Statt, wie dieses von mehreren Naturforschern beobachtet wurde.

Man hat schon immer sein Augenmerk darauf gerichtet gehabt,

daß der leere Raum im Barometer über der Merkursäule (Torricellische Leere) stets mit Quecksilberdünsten beladen ist.

§. 83.

Hermbstädt, in seiner Uebersetzung von Orfila's Toxicologie, führt ein Beispiel von der leichten Verflüchtigung des Merkurs an, welches er schon im Jahre 1796 Gelegenheit zu beobachten hatte. — In einem Comptoir, dessen Raum früher dazu gedient hatte, um Spiegel darin zu belegen, bekamen die Arbeiter Salivationen, und als man die Decke des Fußbodens aufriß, fand man eine beträchtliche Menge Merkurs, dessen Gegenwart in Dunstgestalt auch schon dadurch bekundet wurde, daß Hermbstädt die Atmosphäre des Zimmers mit einem Ducaten in Berührung treten ließ, welcher bald von den Quecksilberdünsten amalgamirt wurde.

Faraday [1]) machte die Beobachtung, daß als in einer Flasche, die gegen 6 Unzen Quecksilber fassen konnte, eine Lage desselben von $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke gegeben wurde, man auf der untern Fläche des Korkes ein Goldblättchen befestigte, die Vorrichtung während sechs Wochen hinstellte, (so daß kein reguliniſches Metall den Hals der Flasche verunreinigte), der Fall eintrat, daß das Goldblättchen von den Dünsten des Quecksilbers amalgamirt ward.

Ich [2]) habe ebenfalls über diesen Gegenstand Versuche angestellt, und erhielt das Resultat, daß bei einer schnelleren Verflüchtigung die Temperatur von + 22 — 26° R. hinreichend ist. Abweichend hiervon ist die Länge der Zeit; denn hier

---

1) Trommsdorfs Journal. 6 Bd. 1 St. S. 302.

2) Archiv des Apotheker-Vereins, von Brandes, du Menil und Witting. 5 Bd. 1 Heft.

fand ich (bei $1\frac{1}{2}$ Monaten) die Temperatur von + 12° R. zur Verflüchtigung und Amalgamation mit dem Goldblättchen hinreichend.

§. 84.

Das Quecksilber geht mit dem Sauerstoff zwei bekannte Verbindungen ein, als Oxidul und Oxid. Ersteres erscheint von sammt-schwarzer Farbe, und ist an und für sich von weniger schädlichen Eigenschaften auf den thierischen Organismus als das Oxid.

Man gewinnt es am besten durch Zerlegung der Oxidulsalze mittelst Kalien; außerdem erzeugt es sich auch durch längere Berührung des metallischen Quecksilbers mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas.

§. 85.

Wird Quecksilber mit Salpetersäure behandelt ohne Zutritt von Wärme, so daß ein Antheil des Metall's im ungelösten Zustande zurückbleibt, so wird salpetersaures Quecksilber-Oxidul erzeugt. Dieses und andere Salze, worin die Verbindung mit dem Minimo des Sauerstoffes befindlich ist, unterscheiden sich wesentlich von den Oxidsalzen. Die Haupteigenschaften derselben bestehn darin:

a) Sie schmecken wie die Oxidsalze, doch weniger metallisch-bitter, zusammenziehend.

b) Durch Ammoniak und fixe Alkalien werden sie schwarz gefällt.

c) Kohlensaure Kalien bewirken beim ersten Zusatz einen olivenfarbenen ins Schwarze übergehenden Niederschlag, und zwar bis zur 10000fachen Verdünnung.

d) Salzsäure und die Salze mit derselben, bewirken einen weißen, käsigten Niederschlag, noch bei einer 80000fachen Verdünnung des Salzes, wo eine Trübung erfolgt.

e) Weinsaure Kalien bewirken jene Erscheinungen bei einer 10000fachen Verdünnung.

f) Phosphorsaure Kalien desgleichen.

g) Chromsaure Kalien, nach meinen Beobachtungen, bewirken die Entstehung einer scharlachrothen Färbung bei einer 8000fachen Verdünnung.

h) Hydrocyansaures Eisenkali bewirkt eine weiße Trübung bei einem 10000fachen Verhältnisse.

i) Hydrothionsäure und die Verbindung derselben mit Alkalien noch einen schwarzen Niederschlag bei einer 20000fachen Verdünnung.

k) Salzsaures oxidulirtes Zinn erzeugt bei einer großen Verdünnung noch einen Anfangs bräunlichen, dann ins Aschgraue übergehenden Niederschlag.

l) Metallisch wird das Quecksilber reducirt durch Kupfer, phosphorigte Säure, schwefeligte Säure, als graues Pulver.

Bei den Zersetzungen geht das Quecksilberoxidul eine Vereinigung mit den respectiven Säuren der gebundenen Alkalien ein. Durch erhöhete Temperatur im Destillationsapparate können die erhaltenen Niederschläge der Reduction unterworfen werden, wobei sich das Metall in Gestalt kleiner Kügelchen absetzt. Bei den phosphorsauren und salzsauren Verbindungen ist es zweckmäßig, etwas Natron als schnelles Zersetzungsmittel in Anwendung zu bringen.

§. 86.

Die löslichen Quecksilberoxidulsalze, namentlich das salpetersaure Salz, wird von den meisten oben genannten vegetabilischen Substanzen (Siehe arsenigte Säure) zersetzt, so auch wirken die animalischen darauf. Erstere erzeugen weiße, Letztere mehr gefärbte Niederschläge, und man muß bei Vergiftungen sodann

besonders sein Augenmerk darauf richten, daß der Niederschlag einem Reductionsprocesse unterworfen werde. Ueber die Auffindung der Quecksilbersalze im thierischen Körper werden wir weiter unten reden.

§. 87.

Die Quecksilberoxidsalze sind von weit zerstörender Art auf den thierischen Organismus als die oben genannten, und wie erwähnt in chemischer Beziehung, namentlich der Reaction, gegen andere Körper sehr verschieden. So werden sie in ihren Lösungen durch nachbenannte Körper zersetzt.

a) Reine fixe Alkalien bewirken einen röthlichen, ins Gelbe sich neigenden Niederschlag, namentlich Kali und Natron noch bei 4000facher Verdünnung. Kalkwasser dagegen nur bei 1000facher Verdünnung.

b) Kohlensaure fixe Kalien fällen das Oxid mehr braunroth.

c) Reines Ammoniak bewirkt hier einen weißen Niederschlag.

d) Das salzsaure oxidulirte Zinn erzeugt bei anfänglich höchst geringem Zusatz einen weißlich-schmutzigen Niederschlag, der bei größerem Zusatz des Zinnsalzes mehr bräunlich, und zuletzt ins Aschfarbene übergehend, umgewandelt wird, indem sodann eine Entoxidation des Quecksilbers erfolgt.

e) Blausaures Eisenkali verursacht einen weißen Niederschlag.

f) Phosphorsaure Kalien bilden phosphorsaures Quecksilberoxid noch bei einer 500fachen Verdünnung.

g) Hydrothionsaure Verbindungen bewirken zuerst einen weißen Niederschlag bei nicht zu großer Verdünnung, sodann bei fernerem Zusatz wird schwarzes Schwefel-Quecksilber

erzeugt. Zugleich findet eine partielle Entoxidation Statt, indem das Quecksilberoxidsalz in Oxidulsalz verwandelt wird.

h) Das Metall wird auch aus diesen Salzen durch Kupfer hergestellt. Eben so durch phosphorigte Säure in größerer Menge zugesetzt, wobei Anfangs Oxidulsalze erzeugt werden. Durch Hülfe der Eisenfeile, mit diesen in einer Glasröhre erhitzt, wird diese Abtheilung von Salzen besonders leicht zersetzt, und das Quecksilber in metallischen Zustand zurückgeführt. —

§. 88.

Unter den Quecksilbersalzen dieser Abtheilung steht der Sublimat, (Deuto-Chlor-Quecksilber), Hydrargyrum muriaticum corrosivum, aus 7994 Oxid + 2006 Säure gebildet, als ein solches Salz an der Spitze, welches hauptsächlich bei den Vergiftungen berücksichtiget werden muß. Er besitzt in seiner Reaction zu andern chemischen Substanzen die Eigenschaften, welche wir bereits oben im Allgemeinen von den Oxidsalzen andeuteten; übrigens unter Einwirkung anderer Stoffe liefert es hin und wieder verschiedenartige Erscheinungen.

§. 89.

Unter die noch bemerkenswerthen Eigenschaften dieses Salzes gehört, daß es, außer im Wasser, noch in Aether und Weingeist löslich ist, und unter allen Oxidsalzen durch gewisse vegetabilische Körper bei erhöheter Temperatur in mehr oxidulirten Zustand versetzt werden kann. Hieher gehört namentlich die Einwirkung verschiedener Pflanzenschleime und Gummiarten.

Taddey [1]) bemerkt dieses ebenfalls an dem Kleber, wenn

---

1) D. G. Taddey, sopra un nuovo antidoto del sublimato corrosivo. Fiorenze 1820. Von da in viele Journale übertragen.

derselbe vorher (worauf wir weiter unten verweisen) auf schickliche Weise lösbar gemacht, mit dem Salze in Berührung gesetzt wurde. Zufolge dieser erhaltenen Resultate will er in dem Kleber ein kräftiges Gegengift des Quecksilbersalzes aufgefunden haben. An und für sich mit dem Sublimat, selbst anhaltend bei erhöheter Temperatur in Verbindung gesetzt, fand ich nie, daß eine Zersetzung von Statten gehe.

§. 90.

Schon Boullay gedenkt der Zersetzungen des Quecksilbersublimates mittelst vegetabilischer Körper. Der ältern Theorie über die Salzsäure zufolge, wird in den meisten Fällen salzsaures Quecksilberoxidul erzeugt, Salzsäure entwickelt, und Wasser und Kohlenstoffsäure späterhin dadurch gebildet, daß der Kohlenstoff des Vegetabil's mit einem Theil Oxigen des Oxides, und ein anderer Antheil Oxigen mit dem Wasserstoff des Pflanzenkörpers zusammentritt. Wie abweichende Resultate man unter Einwirkung mit gewissen Pflanzenkörpern auf Quecksilbersublimat unter Zusatz von Kalkwasser (das bekanntlich daraus rothes Oxid fällt, wenn er für sich zugesetzt wird), — welches wenigstens in vielen Lehrbüchern als treffliches Reagens beschrieben wird, — erhalten kann, habe ich [1]) bereits vor mehreren Jahren schon gezeigt. Es wurden hier trügerische Resultate erhalten, als:

1) Eine halbe Unze des Mimosenschleimes (aus 1 Theile Gummi und 2 Theile Wasser) mit vier Unzen frisch bereitetem Kalkwasser verbunden, und nach dem Umschütteln zwei Gran gelösten Sublimat's hinzugefügt waren.

Das

1) Witting, in neuem Trommsdorffs Journal. 4 Bd. 1 St. Seite 260. 2c.

Das Gemisch erschien wasserhell und nach acht Stunden erzeugte sich ein Niederschlag von grauem Ansehen (oxidulirtes Quecksilber.)

2) Auf eben die Weise das Mimosengummi dem Gemisch von Sublimat und Kalkwasser zugefügt, bewirkte jenes die Umwandlung des Oxides in Oxidul. Die über beide Niederschläge stehende Flüssigkeit enthielt nach jener Zeit noch ein Maximum Sublimat. Uebrigens habe ich seither beobachtet, daß bei längerer Einwirkung auch dieses in den oxidulirten Zustand übergeführt wird, hauptsächlich wenn Wärme Zugang fand.

§. 91.

Nach Boullay bewirken Zuckersäfte, Oele, Extracte, ja selbst der Alkohol, dieser letztere jedoch nach Verlauf von mehreren Monaten, die eben genannte Metamorphose des gelösten Sublimats. Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Theeaufgusses, welcher sogleich grün-gelbliche Flocken, die beim Eintrocknen violett erscheinen, erzeugt; und eine Verbindung des Gerbestoffes mit salzsaurem Quecksilberoxidul sind.

§. 92.

Orfila führt ein merkwürdiges Verhalten der Quecksilbersublimatlösung gegen Burgunderwein an. Es findet hier, (wohl nur für kurze Zeit?) keine Trübung Statt, übrigens bewirkt das Kali einen schwarzen, das Ammoniak einen dunkelgrünen, ins Schwarze sich hinneigenden; blausaures Kali, einen weißen, ins Violette sich ziehenden Niederschlag. Veilchensaft wird roth gefärbt. Hydrosulfuren und metallisches Kupfer verhalten sich jedoch gegen eine solche Flüssigkeit gerade so wie zur Sublimatlösung allein.

§. 93.

Das Eiweiß bietet, der Sublimatlösung hinzugefügt,

schnell bemerkenswerthe Erscheinungen dar. Es wird ein weißer flockigter Niederschlag erzeugt, welcher, bald darauf coagulirt. Durch häufigen Zusatz von Eiweiß und wiederholtes Aussüßen des Niederschlages löset sich der letztere wiederum auf, nämlich, wenn zu 1 Theile des Eiweißes wenigstens 8 Theile reines Wasser genommen wurden. Auf dem Filter getrocknet, wird derselbe broklich, ist durchscheinend, und besitzt eine gelbliche Farbe. In einer Glasröhre erhitzt, wird das regulinische Metall (durch den hier befindlichen Wasserstoff) abgeschieden, indem sich ein animalischer Geruch (nach verbranntem Horn) und Rauch entwickelt.

§. 94.

Osmazom bewirkt mit dieser Lösung einen gelb-röthlichen Niederschlag, der durch's Austrocknen roth wird. Auf gleiche Weise kann aus diesem Niederschlage durch Erhitzung metallisches Quecksilber dargestellt werden. Das Fleisch oder der Faserstoff bewirkt augenscheinlich einen weißen Niederschlag in der Lösung, der jedoch unveränderter Sublimat ist. Das Fleisch verliert die Cohärenz seiner Theile, und wird ein zerreiblicher, harter Körper. Die Flüssigkeit enthält in der Regel freie Salzsäure, doch habe ich bei längerer Berührung die bemerkte Entoxidation des Metalloxides selbst gefunden.

Chaussier hat Versuche über die Einwirkung des Quecksilbersublimates auf die animalische Substanz angestellt und gefunden, daß namentlich Cadaver durch jenen Einfluß gänzlich vor Fäulniß bewahrt worden, und mumienartig an der Luft eintrocknen. In neuerer Zeit hat man in dieser Beziehung bestätigende Erfahrungen gemacht, und es dürfte daher wohl das wiederholte Benetzen der Leichen mit verdünnter Sublimatlösung, dieselben vor dem Proceß der Fäulniß bewahren, wenigstens die äußern Theile.

§. 95.

Fleischbrühe bewirkt, ohne anfängliche Erzeugung eines Niederschlages, gleichfalls eine Zersetzung dieses Quecksilbersalzes, wobei sich versüßtes Quecksilberoxidul und freie Salzsäure bilden. In diesem Falle ist es bei dem Gelingen des Processes der theilweisen Entoxidation jedoch nothwendig, daß die Sublimatlösung sehr verdünnt ist, und thierisches Fett nicht vorherrschend sey, weshalb man sie filtriren muß. Die Reagentien verhalten sich hier meistens passiv [1]).

§. 96.

Die Milch liefert besondere chemische Erscheinungen. 4 Gran des Salzes mit 2 Unzen derselben in Mischung gesetzt, bewirken durch Aetzkalien (fixe) einen grau-schwärzlichen, mit blausaurem Kali einen gelben, ins Bläuliche übergehenden, und mit Hydrosulfuren einen schwarzen Niederschlag. Orfila bemerkt noch, daß bei verhältnißmäßiger größerer Quantität des Sublimat's, dieser mit der Milch ein weißes Magma erzeuge, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, und nach dem Auswaschen in größerer hinzugesetzter Menge der Milch wiederum lösbar erscheint. Es bildet getrocknet eine Substanz, die erhitzt wiederum Quecksilber liefert, und außerdem aus oxidulirtem salzsauren Quecksilber nebst käsigtem Stoffe der Milch zusammengesetzt ist.

§. 97.

War Quecksilbersublimat bei gerichtlichen Untersuchungen an und für sich im Körper zugegen, so hat man daher wohl, nachdem die Versuche angestellt sind, alle jene Erscheinungen zu be-

1) Namentlich bewirken Hydrosulfuren Kalkwasser; Kalien keine sichtbare Niederschläge.

rücksichtigen, welche durch die genannten Körper eine Veränderung in der Art und Weise der gewöhnlichen Reaction gegen die früher angeführten Prüfungsmittel bewirken können. Es ist die Ausmittelung desto leichter, als man im voraus von dem Vorhandenseyn dieses Quecksilbersalzes überzeugt seyn kann. Uebrigens ist sicher darauf zu rechnen, daß wenn sich nicht gerade ein Uebermaß von Eiweiß, Fleischbrühe und wenigen andern Körpern (welche sogleich eine Zersetzung herbeiführen, so daß die kalischen Stoffe statt der erwarteten braunen Niederschläge schwärzlich gefärbte herbeiführen) im Magen befanden, man schon durch Verdünnung des Inhaltes mit reinem Wasser und Filtration, in der Flüssigkeit durch den größten Theil der Reagentien dieses Salz entdecken wird. Abkochungen von vegetabilischen Stoffen führen in der Regel nur durch längere Einwirkung die Verwandelung eines Theils des Oxides in Oxidul herbei.

§. 98.

Ich habe übrigens in meiner chemischen Praxis auch den Punct berücksichtiget, wie sich Quecksilbersublimat in Vergleich mit arsenigter Säure, unter verschiedenen besondern Umständen, mit einer Reihe von Prüfungsmitteln verhält, die zur Entdeckung des Arseniks dienen, und auch zur rascheren Uebersicht die Erscheinungen theilweise in den angehängten Tafeln aufgeführt. Dieser Verhandlung will ich sodann ein Verfahren hinzusetzen, wie man die chemische Ausmittelung des Arseniks und Sublimates, wenn diese Gifte zu gleicher Zeit mit andern Substanzen vorhanden waren, beginne. Es sind in der That Beweise vorhanden, daß Vergiftungen mit beiden Statt fanden.

§. 99.

Zuerst wollen wir uns die Zier'schen Citate ins Gedächt-

niß zurückrufen. Es wird uns erinnerlich seyn, daß derselbe darauf aufmerksam machte, daß, wenn die Rose=Fischersche Methode (siehe oben bei der arsenigten Säure) beobachtet würde, und keine arsenigte Säure vorhanden sey, verschiedene andere metallische Salze, namentlich des Quecksilbers, gleich Anfangs durch das angewandte Kali zersetzt, und das Oxid abgeschieden werden könne.

Wenn man nun sein Augenmerk darauf richtet, bei dem letztern Zusatz von Salpetersäure diese wiederum im gering prädominirenden Zustande hinzuzusetzen, so wird sich das Quecksilberoxid auch wiederum auflösen und sicher den Untersuchungen nicht entgehen, sey es nun im isolirten oder mit arsenigter Säure rc. verbundenen Zustande, wobei ich auf die hier nachfolgenden Thatsachen aufmerksam mache. War aber Salpetersäure nicht im Ueberschuß zugefügt (also nachher kein salpetersaures Quecksilberoxid in der filtrirten Flüssigkeit aufzufinden), so ist es allerdings nothwendig, den Rückstand einer genauen Prüfung zu würdigen, und diesen mit Salpetersäure nebst hinreichendem Wasser zu behandeln und die Prüfung dann auf das salpetersaure Salz in der abermals filtrirten Flüssigkeit anzustellen, wobei dann die mit Kalien, Hydrosulfuren u. s. w. eben verhandelten Niederschläge das Weitere anzeigen. Man versichere sich dann aller dieser Niederschläge, um sie den Reductionsprocessen zu unterziehen.

§. 100.

Wer Sublimat oder salpetersaures Quecksilberoxid in einer Flüssigkeit mit solchen vegetabilischen Substanzen, wie wir sie bei der arsenigten Säure angeführt haben, z. B. Allium Apium Petroselinum etc. vorhanden, und wendet man Reagentien an, welche die Ausmittelung der arsenigten Säure erzielen, so wird man hier noch folgende Hauptresultate erhalten. Die

reine Sublimatlösung bezeichne ich mit 1, die mit Vegetabilien versetzten mit 2.

a) Ammoniakalkupfer bewirkt bei 1 einen bläulich-weißen Niederschlag. Bei 2 dagegen ist derselbe sich ins Grünliche neigend.

b) Mit den Hydrosulfuren ist der Niederschlag bei 2 stets mehr grünlich als schwarz gefärbt, wie er doch zuletzt bei 1 ausfällt.

c) Kalkwasser zeigt keine Veränderung.

d) Mineralisches Chamäleon bewirkt sowohl bei 1 wie auch 2 violette Färbungen.

e) Ammoniakalsilbersalpeter bewirkt in beiden Fällen einen weißen Niederschlag.

f) Oxidulirtes salpetersaures Quecksilber erzeugt bei 1 einen reinen weißen, bei 2 schmutzig gefärbten Niederschlag.

§. 101.

Wird der Sublimat mit Theeaufguß im mäßigen Verhältniß verbunden, so zeigen sich folgende Erscheinungen. Zuerst wird das Gemisch trübe, und schon nach einigen Stunden beginnt ein grau-gefärbter Niederschlag sich abzusetzen, welcher eine Verbindung des Quecksilberoxiduls mit Gerbestoff ausmacht. Ueber diesem letztern sammelt sich eine ins Gelbliche gefärbte Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besitzt:

a) Hydrosulfuren bewirken eine dunkelgelbliche Färbung.

b) Mineralisches Chamäleon, desgleichen eine braune.

c) Kalkwasser, eine wenig gelbe.

d) Reine Kalien, eine bräunliche.

e) Ammoniak, eine wenig gelbe Färbung.

§. 102.

Sublimat mit dem Absud des Kaffee's (gebrannten) zeigt folgende Reaction:

a) Mit Hydrosulfuren einen später entstehenden schwärzlichen Niederschlag.
b) Chamäleon, bräunliche Färbung.
c) Kalkwasser, einen bräunlichen Niederschlag.
d) Aetzkali, braunrothe Färbungen.
e) Ammoniak, eine anfangs wein-gelbe Färbung und spät erzeugten Niederschlag.

§. 103.

Wird arsenigte Säure und Sublimat [1]) zu gleichen Theilen gelöst, und nun die Prüfungen mit solchen Körpern angestellt, welche sonst jedes Einzelne der Gifte zu entdecken vermögen, so bemerkt man folgende Reaction:

a) Schwefelsaures Ammoniakalkupfer, bläulich-grünen Niederschlag.
b) Chamäleon, braune Färbung.
c) Kalkwasser, weißen Niederschlag.
d) Hydrosulfuren, erst gelbliches, dann schwärzliches Präcipitat.
e) Ammoniakalsilbersalpeter, citronengelben Niederschlag.
f) Blausaures Eisenkali, Absonderung eines weißlichen Niederschlages.

§. 104.

Wird Arsenik und Sublimat mit Abkochungen von Petersilie, Allium u. s. w. versetzt, zu oben bemerktem Verhältnisse, so zeigt sich bei unserer Prüfung mit

a) Hydrosulfuren, ein goldgelber Niederschlag.
b) Mit Ammoniakalsilbersalpeter, desgleichen.

---

1) Wie sich Sublimat und Brechweinstein verhalten, davon ein Weiteres bei Letzterem.

c) Mit Kalkwasser, ein hellgelblicher Niederschlag.

d) Mit Ammoniakalkupfer, ein zeisiggrüner.

§. 105.

Arsenik, Sublimat und Theeaufguß bilden mit Kalkwasser einen weingelblichen Niederschlag, mit den andern Reagentien auf Arsenik wird dieser letztere stets darin angezeigt.

§. 106.

Die genannten metallischen Substanzen, mit Fleischbrühe vermengt, und ihnen verschiedenartige Prüfungsmittel, sowohl auf Sublimat, wie auch arsenigte Säure zugesetzt, liefern das Resultat, daß die letztere sich stets vor dem Quecksilbersublimat prädominirend ausweiset, während der erstere sich auf sein Prüfungsmittel passiv verhält.

§. 107.

Die Scheidung der Metalle von einander wird am besten bezweckt, wenn man die übersaure salpetersaure Lauge im heißen und filtrirten Zustande mit Kali behandelt, wobei zuerst Quecksilberoxid abgeschieden wird, welches durch sich bei erhöheter Temperatur reducirbar ist, und man sodann ferner das arsenigtsaure Kali auf bekannte Weise zerlegt.

§. 108.

Waren Vergiftungen mit isolirten Quecksilberoxiden vorgegangen, so muß man, wie immer, sowohl das bei der Section im Magen Vorgefundene, wie auch das etwa Ausgebrochene, sorgfältig sammeln, nach oben gedachter Art mit Säure behandeln und sodann die vorher mit Wasser verdünnten filtrirten Flüssigkeiten den bekannten Prüfungsmethoden unterwerfen.

III. Von dem Spießglanze und seinen Verbindungen.

Dieses Metall besitzt in reinem Zustande ein spec. Gew. nach Brisson = 6, 702 und eine weiße ins Bläuliche ziehende Farbe, glänzendes Ansehen, und ein blättriges Gefüge. Im erkalteten, vorher geschmolzenen Zustande, bildet es ein sternförmiges Gefüge mit Neigung zur regelmäßigen Krystallisation als Octaeder oder Dodecaeder. Es ist spröde, pulverisirbar, doch nicht sehr hart. In erhöheter Temperatur schmilzt es nach dem Glühen Dalton zufolge bei + 432° und nach Guyton-Morveau bei 513° C.

Uebrigens verflüchtiget es sich mehr oder minder rasch. Im verschlossenen Raume, ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffes, geht dasselbe nur bei großer Hitze von Statten, und unter Einwirkung ersterer, in dem Zutritt der atmosphärischen Luft geöffneten Gefäßen, schon bei niedrigen Graden, indem es leicht in Oxid übergeht, welches letztere mit Entzündung und Verbreitung eines weißen Dampfes erfolgt, welcher sich beim Erkalten krystallinisch anlegt. Fourcroy hat Beispiele über die Schädlichkeit solcher Dämpfe gesammelt. Dies Metall geht verschiedene Verbindungen mit Phosphor, Schwefel, Kalium, Sodium, Arsenik u. s. w. ein.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Spießglanz-Metalle verschiedenartig, und die Meinungen der Chemiker sind in dieser Beziehung sehr getheilt; so nimmt z. B. Berzelius vier, und Proust nur zwei Oxidationsstufen desselben an.

In 100 Gewichtstheilen enthalten diese:

	Suboxid.	Oxid.		
	Berzelius.	Berzelius.	Davy.	Proust.
Antimon	96, 826.	84, 317.	85.	81, 5.
Oxygen	3, 174.	15, 683.	15.	18, 5.

Antimonige Säure.

	Berzelius.	Proust.	Thenard.
Antimon	80, 129.	77.	80.
Oxygen	19, 871.	23.	20.

Antimonsäure.

	Berzelius.	Proust.	Thenard.
Antimon	76, 34.	77.	68.
Oxygen	23, 66.	33.	32.

§. 109.

Das Antimonsuboxid oder Pectoxid wird erhalten, wenn man gepulvertes Antimon mit dem positiven Leiter einer galvanischen Batterie in Verbindung setzt, oder wenn das Metall unter Einwirkung von flüssigen, besonders an freier Säure reichen Körpern der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wie auch gewisse Formeln in der ältern Arzneikunde auf diese Weise Wein mit Spießglanz-Metall zur Digestion vorschreiben, um als Brechmittel zu dienen. Es besitzt eine schwarzgraue Farbe, wird unter Mitwirkung der Wärme stärker oxidirt, als Tritoxid [1]), und wird mit verdünnten Säuren übergossen, sowohl in metallisches Antimon, als auch Antimonoxid zerlegt, wobei ersteres zu Boden fällt, und wenn keine Salpetersäure angewandt war, letzteres eine Verbindung mit der Säure eingeht.

§. 110.

Das Antimon-Deutoxid, nach Berzelius Antimonoxidul

1) Meißners Handbuch der Chemie. 4 Bd. S. 68.

und Oxid, nach **Proust** Oxidulum-Stibicum, entsteht auf verschiedene Weise: 1) indem basisches salzsaures Antimonoxid mit einer Lösung von Kaliumoxid oder Ammoniak gekocht wird, wobei jene Oxygen-Verbindung im Rückstande bleibt; 2) wenn Schwefelantimon einer schwachen Röstung unterworfen wird, wobei im letzten Falle das vorhandene Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff die Oxidation bewerkstelliget. Wir finden namentlich dieses Oxid im Brechweinsteine und andern Brechen erregenden Antimonpräparaten wieder.

Die Farbe desselben zieht sich ins Gelbliche und Graue. Bei erhöheter Temperatur absorbirt es aus der Atmosphäre Sauerstoff. Durch Erhitzung mit Kohlenpulver wird es zersetzt, nämlich in Metall und Kohlensäure, so auch durch Kalium und Schwefel.

Mit Säure geht dasselbe Verbindungen ein, und bildet Salze, worin durch die Operation der Lösung selbst, das Oxidul mehr in Oxid verwandelt wird. Hierzu kann auch schon das vorhandene Wasser genugsam mitwirken, wenn nicht gerade die Säure als ein solches Agens erscheint [1]). Diese Salze sind verschiedentlich gefärbt, theils mehr, theils weniger löslich, und besitzen folgende Eigenschaften gegen gewisse Körper:

a) Durch Zink, Cadmium und Eisen wird das Antimon in Form eines schwärzlichen Pulvers reducirt.
b) Durch starke Verdünnung mit Wasser, wobei sie in basische und saure Salze zerfallen und die Ersteren zu Boden fallen, während die letzteren gelöst bleiben.
c) Hydrosulfuren bewirken einen ziegelrothen Niederschlag,

---

1) Auch werden die Oxidsalze erzeugt, wenn reguliniſches Antimon mit Salpetersalzsäure, als bestes Lösungsmittel, in Berührung gesetzt wird.

noch bei einer Verdünnung von 20000 des Fluidums, als hydrothionsaures Antimonoxid.

d) Aetzende Alkalien fällen das Oxid weiß als Hydrat, wobei letzteres im Ueberschusse des Alkalis wiederum löslich wird.

e) Galläpfeltinctur bewirkt bei nicht zu sehr verdünnter Lösung einen gelblich-weißen Niederschlag, der aber erst in der Regel nach einiger Zeit erscheint. Meißner [1]) macht dieselbe Beobachtung, Pfaff [2]) dagegen nicht.

§. 111.

Verschiedenartige Verbindungen des Oxiduls von Antimon, wie z. B. Spießglanzglas, Spießglanzsaffran u. s. w., werden wir weiter unten nochmals berühren, nämlich nach abgehandelten Oxidationsstoffen. —

§. 112.

Die hier bekanntesten Salze sind:

1) Das salzsaure Antimonoxid, Spießglanzbutter, Butyrum Antimonii, im wasserfreien Zustande nach Berzelius aus 65, 05 Oxid und 34, 95 Säure gebildet.

2) Phosphorsaures Antimonoxid aus 58, 83 Oxid + 41, 17 der Säure.

3) Schwefelsaures Antimonoxid aus 55, 99 Oxid + 44, 01 der Säure.

Außerdem hat Berzelius noch Verbindungen des Antimonoxides mit Jodinsäure, Arseniksäure u. s. w. beschrieben, die uns von wenigem Interesse sind, da die Tendenz dieses Werks das Verhalten der mehr bekannten ist, welche jedoch,

1) Dessen Handbuch. 4 Bd. S. 70.
2) Dessen Handbuch. 2 Bd. S. 373.

mit Schwefelhydrogen als Goldschwefel und Kermes, weiter unten verhandelt werden sollen [1]).

§. 113.

Den vorzüglich zu berücksichtigenden Brechweinstein können wir nicht zu dieser Abtheilung von Salzen rechnen, da das Antimon sich in demselben als ursprüngliches Oxidul vorhanden findet, und nicht den höhern Grad, wie die oben genannten Verbindungen, angenommen hat. Wir werden weiter unten auf ihn zurückkommen.

§. 114.

Die antimonige Säure, Antimontritoxid, weißes Antimonoxid, Acidum stibiosum, wird erzeugt, wenn 1) weißes Antimon, mit Salpetersäure erhitzt, vollkommen oxidirt und bis zur Trockne abgedampft wird. 2) Durch Behandlung des Metalles mit einer Mischung von weniger Salpeter- und bedeutend größerer Menge der Salzsäure. 3) Durch Erhitzung des Antimons unter Einwirkung der atmosphärischen Luft oder auch durch theilweise Desoxidation der vollkommenen Antimonsäure.

Die Eigenschaften der antimonigen Säure sind sehr verschieden von denen des Deutoxides. Auf den Organismus wirkt sie nicht brechenerregend, ist unveränderlich an der Luft, das Lackmuspapier nicht röthend, schmilzt in hoher Temperatur, selbst mit Oxygen in Berührung gesetzt, unverändert, und wird zuletzt in glänzenden Nadeln sublimirt. Sie erscheint von weißer Farbe. Zersetzt wird sie durch gelinde Erhitzung mit Kalium, Antimon und Schwefel, wobei sie Sauerstoff absetzt. Ihre Verbin-

---

1) Ueber die vielseitigen Verbindungen des Schwefelhydrogens mit Antimonoxid und andern Substanzen zugleich, wie Kalium, Sodiumoxide rc., sehe man weiter Berzelius und Meißners Handbuch der Chemie.

dungen zu andern Substanzen sind noch wenig untersucht, übrigens gedenkt Berzelius einiger derselben mit Kalien und Säuren.

§. 115.

Die Antimonsäure oder vollkommenes Spießglanzoxid, Antimon-Peroxid, Acidum-stibicum, wird dargestellt, indem das Hydrat der Antimonsäure [1]) bis zur Entweichung des Wassers, ohne aber zu glühen, erhitzt wird. Auch wird es durch Glühen des antimonsauren Quecksilberoxids erhalten.

Dieses Oxid geht verschiedenartige Verbindungen mit Säuren, Kalien u. s. w. ein, welche alle leicht zersetzbar sind. Berzelius hat sich nicht nur hinsichtlich der Zusammensetzung, sondern auch der Analyse derselben verdient gemacht. Hierher gehört auch das Oxid, welches durch Verpuffung von 1 Theil Schwefelspießglanz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Salpeter erhalten wird, als Antimonium diaphoreticum ablutum vel non ablutum; dann ferner einige Präparate der ältern Pharmacie, als Nitrum antimoniatum, Materia perlata etc., welche das vollkommene Oxid enthalten.

§. 116.

Unter den Spießglanzverbindungen verdienten in toxicologischer Beziehung der Brechweinstein, das salzsaure Spießglanzoxid und die geschwefelten Spießglanzpräparate vorzügliche Aufmerksamkeit.

---

1) Man gewinnt es, wenn das Antimonmetall oder seine Oxide mit einem Uebermaß von mäßig verdünnter Salpetersäure erhitzt werden, wobei das stärker durch den Sauerstoff oxidirte Metall mit Wasser verbunden am Boden der Gefäße vorhanden bleibt.

§. 117.

Der Brechweinstein steht oben an. Er besitzt eine weiße Farbe, einen metallischen herben Geschmack, und krystallisirt den Umständen nach aus seiner, mittelst weinsteinsauren Kali's und Spießglanzoxiduls gemachten Lauge, bald als Tetraeder, dreiseitige Pyramide, oder verlängertes Octaeder. Thenard [1]) giebt das Verhältniß in 10 Theilen zu

weinsteinsaurem Kali	34
weinsteinsaurem Spießglanzoxidul . .	54
Wasser	8
Verlust	4

an.

In destillirtes Wasser lösen sich bei 12° R. zu 14 Theilen desselben, 1 Theil Brechweinstein auf, sonst bei 80° R. die Hälfte des Salzes zum Ganzen des Wassers. An der atmosphärischen Luft verwittert derselbe; geglüht wird metallisches Spießglanz und kohlenstoffsaures Kali erzeugt, indem die Kohle der Weinsteinsäure Oxygen an sich zieht und Kohlensäure bildet.

§. 118.

Diejenigen Reagentien, welche den Brechweinstein im gelösten Zustande anzeigen, sind nachstehende:

a) Die Hydrosulfuren erzeugen damit einen pomeranzengelben Niederschlag, geschwefeltes Wasserstoff-Spießglanzoxidul.

b) Kalkwasser fällt aus demselben als weißer Niederschlag das Antimonoxid, so auch Kalien, die im Ueberschuß denselben wiederum auflösen.

c) Ammoniaksilbersalpeter erzeugt einen weiß-gelblichen Niederschlag.

---

1) Annales de Chimie. Tom. XLI. pag. 51.

d) Salpetersaures Quecksilberoxidul einen weißen Niederschlag [1]).

Werden die erhaltenen Niederschläge mit Kohle und kohlensaurem Kali zusammengeglüht, so erhält man den Regulum Antimonii.

§. 119.

Ist der Brechweinstein mit Petersilien= und Allium=Abkochung verbunden, so bietet die Flüssigkeit Erscheinungen dar, die physikalisch theilweise denen mit arsenigter Säure erhaltenen ähneln, wenn man Reagentien auf diese letztere anwendet.

So zum Beispiel bewirken:

a) Schwefelsaures Ammoniakalkupfer einen gelb=grünlichen Niederschlag, während bei dem bloßen Brechweinstein ein hellbläulicher erfolgt.

b) Hydrosulfuren in beiden Fällen einen pommeranzenfarbenen Niederschlag.

c) Kalkwasser jedoch im ersten Falle einen mehr gelblich=gefärbten Niederschlag.

d) Mineralisches Chamäleon stets eine bräunliche Färbung.

e) Ammoniakalsilbersalpeter einen gelblich=gefärbten Niederschlag.

§. 120.

Adstringirende Vegetabilien, wie der Gerbestoff der China, Eichenrinde u. s. w. fällen in der Regel die Brechweinsteinlösung mit gelb=röthlicher Färbung, als gerbestoffhaltiges Spießglanzoxidul, und der Brechweinstein büßt durch dieselben seine bekannten

1) Galläpfel=Tinctur sondert ebenfalls aus der Lösung einen schmutzig=weißen ins Gelbliche übergehenden Niederschlag ab, worin das Antimonium sich als Oxidul vorfindet.

bekannten brech=erregende Eigenschaften ein, wenn der Gerbestoff vorherrschend gewesen ist.

§. 121.

Orfila hat eine interessante Beobachtung über sein Verhalten mit rothem Weine angeführt. Werden 10 Theile desselben mit 1 Theile concentrirter Brechweinsteinlösung verbunden, so behält die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit und wird durch die Hydrosulfuren gelbroth gefällt. Bei einer größern Quantität der letztern, grün. Die Galläpfel=Tinctur bewirkt einen violettfarbenen, und die Schwefelsäure einen dunklen violetten Niederschlag. 10 Theile Wein und 7 Theile der Solution bewirken dasselbe, nur daß mit Hydrosulfuren der Niederschlag dunkler, ja oft schwarz ausfällt.

§. 122.

Bei der Vermischung mit Theeaufguß in geringerer Menge des letzteren, bewirkt das hydrosulfurirte Ammoniak einen ins Dunkelrothe übergehenden Niederschlag; die Schwefelsäure die Abscheidung weißer ins Gelbliche sich neigender Flocken, und die Galläpfel=Tinctur bloß eine Trübung. Im größeren Verhältnisse des Brechweinsteins erzeugt die Galläpfel=Tinctur einen schmutzig=weißen, die Hydrosulfuren einen orangenrothen, und Schwefelsäure einen gelblichen Niederschlag.

§. 123.

Vermischt man Eiweiß, Gallert und Fleischbrühe mit der Auflösung des Brechweinsteins, so wird dieser eben so angezeigt, als befände er sich bloß in wäßriger Solution: giebt man selbiger Milch hinzu, so fällt ihn Schwefelammonium hellroth.

§. 124.

War arsenigte Säure mit Brechweinstein zu gleichen Theilen vorhanden, sowohl in der ausgebrochenen, als auch in der im

Magen und im Zwölffingerdarm verbliebenen Substanz, und hat man die bekannten Prüfungsmittel angewendet, wie wir es beim Quecksilbersublimat und bei der arsenigten Säure beschrieben, so prädominirt in der Regel die arsenigte Säure mit ihren eigenthümlichen Erscheinungen, nur daß durch Hydrosulfure pommeranzenfarbene Niederschläge entstehen. Eben dieses gilt auch von den Verbindungen beider Körper mit vegetabilischen Abkochungen und andern Substanzen.

§. 125.

Kann man bei einer Obduction oder der ausgebrochenen Materie vermuthen, daß Brechweinstein nebst Arsenik vorhanden war, so muß man bei Befolgung der Rose-Fischerschen (siehe arsenigte Säure) Methode sein Augenmerk auf den Rückstand haben, welcher bei Behandlung mit Kali zurückbleibt. Dieser letztere muß mit Salpetersalzsäure in Ueberschuß behandelt werden, wodurch das Spießglanzoxid wiederum gelöst, und nun den Prüfungen mit Reagentien und der beschriebenen Reductionsmethode unterworfen werden kann. Das Spießglanzoxid wird schon abgeschieden, wenn nach der Behandlung der Substanz mit Aetzkali nicht genug Säure angewendet war. Blieb Weinstein gelöst, so würde der mehr orangenfarbene statt citronengelbe Niederschlag, (welcher letzterer durch Kalkwasser gewonnen, ebenfalls mit Kali und Kohle der Reductionsmethode unterworfen werden müßte,) eine hinlängliche Unterscheidung von Arsenik darbieten; das Arsenik-Metall würde nämlich als graulicher Anflug erscheinen, das Antimon dagegen in Form eines metallischen Korns zurückbleiben. Vermuthet man Brechweinstein allein, so ist es schon hinreichend, ohne Aetzkali oder Säure die Auskochung zu unternehmen und die bekannten Prüfungen anzustellen.

§. 126.

Das oben Gesagte gilt auch von den Verbindungen des Antimonoxides mit dem Schwefelhydrogen, dem Goldschwefel und dem Kermes.

Findet man sie (wenn die Farbe es andeuten würde) zugegen, so ist es hinreichend, die Lösung mit Salzsäure zu bewerkstelligen und sodann die weitere Prüfung zu unternehmen.

§. 127.

Das salzsaure Spießglanzoxid, oder das Butyrum Antimonii, verhält sich in der Hauptsache eben so wie die hier verhandelten Körper.

IV. Vom Zinn und seinen Verbindungen.

---

§. 128.

Die Eigenschaften des Zinnes sind von Proust, Thomson, John Davy, Chaudet und Berzelius untersucht. Roh beträgt sein spec. Gew. = 7, 291, gehämmert 7, 299 bis 7, 454. Es besitzt eine dem Silber ähnliche, jedoch mehr in das Bläuliche neigende Farbe. Es läuft durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft an und verliert also dadurch an Glanz. Dieses Metall ist übrigens zwischen biegsam und spröde, und hat eine nur geringe Härte.

§. 129.

Das Zinn geht mit dem Sauerstoffe zwei verschiedene Verbindungen ein, wie Proust, Davy, Gay-Lussac zeig-

ten. Es ist das Zinnoxidul und Zinnoxid. Der Gehalt von Oxygen ist folgender; nach

Berzelius

	Oxidul.	Oxid.
Zinn	88, 328.	83, 1.
Oxygen	11, 972.	16, 9.

Die Davyschen Resultate treffen beinahe mit obigen überein.

1) Das Oxidul des Zinns wird durch Behandlung des Metall's mit Salzsäure, und Zersetzung des Products mittelst Kalien dargestellt; weil hier aber ein Hydrat entsteht, so muß dieses unter Abhaltung der atmosphärischen Luft gelinde erhitzt werden, da es dann als graues Pulver erscheint. Es ist in Säuren und Alkalien lösbar. An der atmosphärischen Luft geglühet, geht es in Oxid über. Es verbindet sich mit verschiedenen Säuren, bildet nämlich mit selbigen basische und neutrale Mischungen (Salze) — diesem ähnlich verhalten sich kalische und metallische Stoffe damit. Schwefel und Kohle zersetzt es.

2) Das Oxid wird durch Glühen des metallischen Zinnes unter Zutritt des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft erhalten, wobei man so lange damit anhält, bis es mit einer kleinen hellen Flamme sich als weißer Dampf verflüchtiget, und sich durch Sublimation an kältere Körper absetzt. Eben so wird das Vorhergehende in vollkommenes Oxid umgewandelt. Uebrigens kann es auch durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten werden. Es besitzt eine weiße Farbe, und ist im sublimirten Zustande nadelförmig krystallisirt. Das Zinnoxid geht mit verschiedenen Kör-

pern Verbindungen ein, unter welchen die mit mineralischen Säuren erzeugten am bekanntesten sind.

§. 130.

Die Zinnoxidul- und Zinnoxidsalze verhalten sich gegen Reagentien nicht immer gleich.

A. Die Zinnoxidulsalze.

1) Leichter löslich im Wasser, mehr zerfließlich an der atmosphärischen Luft.

2) Metallisch fällbar durch Zink.

3) Aetzkalien fällen ein weißes Hydrat daraus, welcher von einem Ueberschusse des Aetzkalis wiederum gelöst wird.

4) Dies ist jedoch nicht mit den kohlenstoffsauren Kalien der Fall, ob sie gleich ebenfalls ein weißes Zinnoxidulhydrat daraus fällen.

5) Bernsteinsaure Salze (vorzüglich das Ammoniaksalz) schlagen bernsteinsaures Zinkoxidul (auch als Hydrat) noch bei einer 8000fachen Verdünnung als sichtbaren Niederschlag daraus nieder.

6) Benzoesaures Ammoniak bildet noch benzoesaures Zinnoxidul bei 10,000facher Verdünnung.

7) Galläpfel-Tinctur bewirkt noch bei einer 15000fachen Verdünnung einen Niederschlag [1]).

8) Salzsaure Goldlösung bringt bei 40,000facher Verdünnung noch die Erscheinung einer hyacinthrothen Färbung hervor;

---

1) Ich weiche hier etwas von Pfaff ab, welcher in seinem schätzenswerthen Handbuche hinsichtlich der beiden letztern Prüfungsmittel ein größeres Verhältniß der Verdünnung anführt, als ich fand.

bis zu 20000facher einen dunkel purpurfarbenen Niederschlag. Der bekannte Purpur des Cassius.

9) Salzsaure Platinlösung noch bei 10000facher Verdünnung bräunlich-gelb.

10) Blausaures Eisenkali einen weißen Niederschlag noch bei 1000facher Verdünnung.

11) Hydrosulfuren bewirken noch eine bemerkbare bräunliche Färbung bei einer Verdünnung von 100000. Hydrothionsaures Ammoniak löst den entstandenen Niederschlag wiederum, im Ueberschusse zugesetzt, auf. Bei einer concentrirten Lösung der Zinnsalze fällt der Niederschlag mit einer mehr schwärzlichen Farbe aus.

B. Die Zinnoxidsalze

stimmen im Wesentlichen mit jenen überein; ausgenommen wird:

1) Durch die Hydrosulfuren ein weißlich-gelber Niederschlag, als hydrothionsaures Zinnoxid, erzeugt.

2) Merkwürdig ist dann auch die Reaction gegen Goldauflösung. Es ist hier keine solche Erscheinung wie oben wahrzunehmen.

§. 131.

Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Oxide liefern mit Kali und Kohle zusammengeschmolzen ein reines Zinnkorn.

§. 132.

Bei gerichtlichen Untersuchungen, im Fall eine Vergiftung mit irgend einem Zinnpräparate vorgegangen seyn konnte, ist hauptsächlich das salzsaure Zinnoxidul zu berücksichtigen, da dies einen Gegenstand der Färbekunst ausmacht. — Es besteht nach John Davy aus 62 Oxidul und 38 gewässerter Salzsäure. Auch findet sich im Handel, Behufs der Färberei, ein

Doppelsalz mit Ammoniak gebildet, aus 60 Oxidul und 40 an Salzsäure, Ammoniak und Wasser. Beide Salze besitzen einen höchst unangenehmen, zusammenziehenden metallischen Geschmack.

§. 133.

Eiweiß bewirkt die Zersetzung dieser genannten Salze, indem ein flockigter, weißer Niederschlag entsteht, eben so auch die Gallerte und Galle; Letztere erzeugt eine mehr gelbliche Farbe bei dem Niederschlage. Die thierische Milch wird dadurch zum Gerinnen gebracht, und in jedem der genannten Fälle eine dreifache Verbindung dargestellt.

§. 134.

Die vegetabilischen Stoffe bewirken theilweise eine Zersetzung, besonders die an Extractivstoff und schleimigten Theilen reichen Pflanzenkörper. Auch in diesen Fällen werden dreifache Verbindungen erzeugt. Die rothe Farbe der Weine gewinnt an Intensität; namentlich aber wird mit dem Burgunder Weine ein violetter Niederschlag aus Färbestoff, Weinsteinsäure und Zinnoxid dargestellt. Gewisse Färbestoffe, wie Fernambuk, Campechenholz und Cochenille bekommen eine lebhaftere rothe Farbe dadurch.

§. 135.

Wir haben oben gesehen, daß die Zinnoxidsalze durch Hydrosulfuren nicht mit bräunlicher, sondern gelblicher Farbe zersetzt werden. Dieser Umstand hört aber auf, sobald das Oxid in Stand gesetzt wird, sich mit braunem Extractivstoff zu vereinigen. Es wird sodann eine Farbe erzeugt, ähnlich der, durch Bleisalze entstandenen. Vorzügliche Beobachtung verdient dieser Gegenstand bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen, so z. B. wenn man Essig, der sich in zinnernen Gefäßen befand, als bleihaltig erklären will. Selbst der destillirte Essig enthält oftmals noch schleimigte, extractive Substanzen, durch längeres

Aufbewahren erzeugt, die im Stande sind, die oben genannten Erscheinungen herbeizuführen.

§. 136.

Brechweinstein bewirkt eine schnelle Zersetzung der Zinnsalze. Der Arzt muß dieses daher bei der Hülfeleistung berücksichtigen, und andere Media anwenden. Bei Obductionen oder Untersuchung der ausgebrochenen Materien hat man nun zuvörderst die gesammte Masse mit destillirtem Wasser, unter häufigem Umrühren, einem Auskochen zu unterwerfen, und zwar mit Zusatz von reiner Salzsäure, bis dieselbe in geringem Verhältnisse prädominirt. Orfila hat gefunden, daß das salzsaure Zinnoxid eine Verbindung mit den thierischen Stoffen, auf ähnliche Weise wie Sublimat, eingeht. Meiner Beobachtung zufolge wird jedoch durch einen neuen Zusatz von Säure eine solche (Tripel)-Verbindung aufgelöst, und kann nun Nachfolgendes nächst dem Filtriren u. s. w. mit den eben genannten Prüfungsmitteln erforscht werden, wobei die Reductionsmethode nicht außer Acht gelassen werden darf, da das reine Zinnkorn leicht von andern Metallen zu unterscheiden ist.

§. 137.

Diejenigen Versuche, welche wir hinsichtlich des Bleies, das bekanntlich oftmals mit dem Zinn als Legirung vorkömmt, berücksichtigen könnten, werden wir umständlicher bei jenem Gifte verhandeln.

V. Vom Zinke und seinen Verbindungen.

§. 138.

Das Zink-Metall besitzt im isolirten Zustande und geschmolzen ein spec. Gew. = 6, 861; zusammengewälzt aber = 7, 1908. Es ist bläulichweiß, stark glänzend, blättrigen Gefüges, mittelmäßig hart und spröde. Bei den Hitzgraden von 100 — 150 C. jedoch sehr dehnbar, wie dieses die Verarbeitung der Zinkbleche bekunden. In der Weißglühhitze siedet es und läßt sich sodann der Sublimation unterwerfen, (jedoch bei abgehaltener atmosphärischen Luft). Es wird leicht von der verdünnten Salpetersäure und Schwefelsäure, vorzüglich bei erhöheter Temperatur, unter Oxidation aufgelöst.

§. 139.

Mit dem Sauerstoffe geht dieses Metall nur eine Verbindung als Zinkoxid ein. Es verbrennt in der Glühhitze mit bläulich-weißer Farbe zu Zinnoxid, welches sich theilweise erhebt und in lockern weißen Fäden und Flocken niederfällt. 100 Theile desselben enthalten 80, 13 Metall. Man trennt es rein aus den Zinksalzen mittelst der Kalien. Vor dem Löthrohre auf Kohle wird dasselbe unter Zusatz von Natron reducirt, indem die Kohle gleichsam netzförmig vom Oxide belegt wird.

§. 140.

Das Zink verbindet sich mit verschiedenen andern Körpern, worunter namentlich mehrere bekannte Metallgemische bemerkenswerth sind. Mit dem Quecksilber geht es in jedem Verhältnisse, als Amalgam, eine Verbindung ein. 2 Theile

Kupfer und 1 Theil Zink bilden das Messing. 12 Theile Kupfer, 1 Zinn, 1 Zink, das Tombak. 4 Theile Zink und 5 Theile Kupfer zusammengeschmolzen, liefern das Pinschpak. 1 Theil Zink und 6 Theile Kupfer das Prinzmetall. 1 Theil Zink und 4 Theile Kupfer das Semilor oder Mannheimer Gold.

§. 141.

Unter den Verbindungen mit Säuren ist nun diejenige mit Schwefelsäure und Essigsäure hauptsächlich zu berücksichtigen. Im gelösten Zustande üben diese Salze auf nachstehende Stoffe folgende Reaction, als:

1) Erregen sie im Munde einen unangenehmen zusammenziehend metallischen Geschmack.
2) Bewirken sowohl die kohlensauren wie auch ätzenden Alkalien die Abscheidung des weißen Oxides, wobei die letztern, wenn auch kohlensaures Ammoniak in Ueberschuß zugesetzt ist, den Niederschlag wiederum auflösen.
3) Phosphorsaure Alkalien bilden phosphorsaures Zinkoxid von weißer Farbe.
4) Desgleichen blausaures Eisenkali, nur bei 1000facher Verdünnung.
5) Hydrothionsäure fällt die geschwefelte Verbindung nur im neutralen Zustande des Zinksalzes.

§. 142.

Verschieden von diesen Erscheinungen ist aber dasjenige Zinksalz, welches im Handel unter dem Namen weißer Vitriol vorkömmt, das gewöhnlich mit Eisen und in der Regel mit Mangan und Kupfer verunreiniget ist. Bei diesem fallen dann die mit Kalien gemachten Niederschläge mehr gelblich oder grünlich aus, je nachdem Eisen oder Kupfer vorhanden war. Galläpfel-

Tinctur und blausaures Eisenkali liefern hier gefärbte Niederschläge, so auch die Hydrosulfuren.

§. 143.

Die animalischen Substanzen, wie Milch, Gallerte, Eiweiß, Galle, bewirken eine Zersetzung der Zinksalze, indem sich theilweise eine neue Tripelverbindung erzeugt.

§. 144.

Unter den vegetabilischen Stoffen wirken besonders die mit Gerbestoff und schleimigten Antheilen versehenen, wenn auch in verschiedenen Fällen nicht sogleich, doch durch längere Berührung mit der atmosphärischen Luft zersetzend auf jene Salze. Theeaufguß zeichnet sich hier vorzüglich aus.

§. 145.

Gewöhnlich bewirkt der schwefelsaure Zink an und für sich Erbrechen; ist dieses jedoch nicht der Fall, und man will mit Brechweinstein zu Hülfe kommen, so ist zu bemerken, daß der letztere keine chemische Zersetzung herbeiführt, und sodann auf beide Salze die ausgebrochene Substanz untersucht werden muß. Uebrigens liefern die Hydrosulfuren hier abweichende Erscheinungen; denn, statt daß beim Brechweinstein ein orangenfarbener Niederschlag entsteht, erscheint hier ein hellerer, z. B. bei einem Verhältnisse von 1 Theil des Spiesglanzpräparats zu 6 Theilen des Zinksalzes, ein dunkelcitrongelber.

§. 146.

Was wir bei dem Zinnoxide, wenn dieses im Körper vorhanden war, gesagt haben, gilt auch von diesem mit dem Unterschiede, daß man die Substanz eher mit verdünnter Salpetersäure als mit Salzsäure behandeln muß. Nach dem Filtriren wendet man die oben genannten Prüfungsmittel an.

§. 147.

Vauquelin und Deyeux [1]) [2]) haben die Schädlichkeit des aus Zink verfertigten Küchengeschirres zur Genüge dargestellt. Nicht nur allein die schwächeren Pflanzensäuren, wie Aepfel-, Citronen- und Weinsteinsäure, sind im Stande, dasselbe zu oxidiren und aufzulösen und es dadurch mehr oder minder schädlich dem Organismus zuzuführen, sondern selbst das Wasser, durch längeres Stehen unter Einwirkung der atmosphärischen Luft, bildet damit kohlensäuerliches Oxid und erhält einen schwach metallischen Geschmack. Was über die Verbindung des Zinkes mit Kupfer zu sagen ist, davon bei diesem letztern.

VI. Das Cadmium und seine Verbindungen.

§. 148.

Da das schwefelsaure Cadmium seit einigen Jahren einen Gegenstand der Arzneikunde ausmacht, und ähnlich wie das Zink auf den Organismus wirkt, so wollen wir dessen Eigenschaften in gerichtlich-chemischer Hinsicht ebenfalls verzeichnen.

§. 149.

Das Cadmium wird durch eine besondere Procedur aus den schlesischen Zinnkerzen gewonnen, und es sind vorzüglich

---

1) Annales de Chimie. Tom. LXXXVI. pag. 51. und Gilberts Annalen XLV. 391.

2) Orfila's Toxicologie. Bd. 2. S. 22. ꝛc.

Hermann [1]), Stromeier, Meißner, die uns jüngsthin mit der Eigenthümlichkeit dieses Metalles bekannt machten. Es besitzt ein sp. G. = 8, 604, eine dem Zinke ähnliche Farbe, ist sehr biegsam und dehnbar, schmilzt nahe der Rothglühhitze und verdampft über dem Siedepunkte des Quecksilbers. Beim Erhitzen wird ein bräunlich gelbes Oxid erzeugt [2]). Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Borax wird das Cadmium reducirt, während die Kohle dunkelgelb beschlagen wird. — Das Cadmium wird leicht von Salpetersäure mit Oxidation aufgelöst, so auch lösen es Essig=, Salz= und verdünnte Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wie beim Zinke. Die Verbindungen mit andern Metallen sind zur Zeit noch nicht so bekannt [3]).

§. 150.

Die Cadmiumsalze zeichnen sich durch nachstehende Eigenschaften aus:

1) Sind sie von metallisch zusammenziehendem Geschmack.
2) Werden sie durch Zink aus ihren Lösungen metallisch, in dendritischer Gestalt abgeschieden [4]).
3) Alkalien, in kohlensaurem und ätzendem Zustande, bewirken eine Fällung des Oxides mit weißer Farbe. Aetzammoniak löst dasselbe, in Ueberschuß zugesetzt, wie=

---

1) Gilberts Annalen XLVI. 209.

2) Aus 87, 45 Metall in 100 des Oxides.

3) Siehe Meißner a. a. O.

4) Gilberts Annalen XLIX. S. 99. führt Meißner die Abscheidung aus einer salpetersauren Lösung mittelst Zinkes an. Auch ich kann bestätigen, daß es aus dieser im neutralen Zustande eben so gut wie aus dem schwefelsauren Salze gewonnen werden könne.

derum auf, jedoch nicht kohlensaures. Nach Meißner [1]) wird das ebenfalls von den fixen Alkalien gefällte Hydrat durch Ueberschuß wieder aufgenommen, nach Stromeyer jedoch nicht. Meine Beobachtungen stimmen mit diesen letztern überein.

4) Phosphorsaures Natron und blausaures Eisenkali bilden bei den reinen eisenfreien Salzen in jedem Falle weiße Niederschläge.

5) Hydrothionsäure und die kalisch-basischen Verbindungen derselben bewirken einen citronengelben Niederschlag, also hier weicht das Cadmium sehr vom Zinke ab. Das so erzeugte Schwefelcadmium ist in Aetzammoniak nicht lösbar.

§. 151.

Stromeyer [2]) führt in seiner gediegenen Abhandlung über die Darstellungsart des Cadmiums auch den Umstand an, wie das erhaltene Oxid im metallischen Zustande zurückgeführt werden könne. Dies geschieht am zweckmäßigsten mit Hülfe von Kienruß aus kleinen gläsernen oder irdenen Retorten bei mäßiger Rothglühhitze.

§. 152.

Hinsichtlich der Einwirkung des schwefel- und salpetersauren Cadmiumsalzes auf animalische und vegetabilische Stoffe, ergeben mir im Ganzen meine Versuche das Resultat, wie wir es beim Zinke bereits bemerkten. Gallerte, Milch, Eiweiß, Picromel werden davon unter theilweiser Gerinnung und Abscheidung von Flocken, als Tripelverbindungen, zersetzt. Salpeter-

1) a. a. O.

2) Schweiggers Journal XXII. S. 362.

säure, im freien Zustande, bewirkt eine Lösung derselben bei erhöheter Temperatur; und in dem mit Wasser verdünnten, sodann filtrirten Fluido, zeigen sich die oben verhandelten Reagentien activ.

§. 153.

Hinsichtlich der vegetabilischen Substanzen ist zu bemerken, daß die mit Gallussäure und Gerbestoff versehenen voluminösen, gelb-gefärbte Niederschläge damit erzeugen, und zwar im höhern Grade der Färbung, als bei den Zinksalzen.

§. 154.

Bei den gerichtlich-chemischen Untersuchungen hat man ein ähnliches Verfahren, wie bei den Zinksalzen angeführt ist, zu beobachten. Ist das Cadmiumsalz in der zu analysirenden Masse partiell als Oxid abgeschieden, (also zersetzt) so wendet man zur Abkochung in dem Porcellangefäße, zweckmäßig, Salzsäure an. Uebrigens sei man auf den Umstand, daß die Hydrosulfuren mit diesen Salzen gelb-gefärbte Niederschläge erzeugen, besonders aufmerksam, da dieses auch, wie bekannt, der Fall mit der arsenigten Säure ist, deren andere Reagentien und Eigenschaften jedoch sehr von denen des Cadmiums abweichen [1]. Zur größeren Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit verabsäume man nicht die Reductionsmethode anzuwenden, wobei wir auf den verhandelten Arsenik zurückweisen. Um das Cadmiumoxid zu

---

1) Bei Gelegenheit der Revisionen einiger Apotheken im Magdeburgischen, welche von der bekannten chemischen Fabrik zu Schönebeck (unter H e r m a n n s Leitung) Zinkoxid erhalten hatten, machte ein berühmter Medicinalbeamter die Entdeckung, daß die Lösung desselben in Säuren durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt wurde. Man hatte für den Augenblick Verdacht auf Arsenik, bis H e r m a n n die Gegenwart des Cadmiums darthat.

reduciren, ist es allerdings sehr nothwendig, wie auch Stromeyer bemerkt, aus den Geräthschaften dazu, die atmosphärische Luft zu verbannen, da zuerst diese dem Kohlenstoffe den nothwendigen Sauerstoffgehalt abzusetzen bemüht ist, und hierdurch wenigstens Verlust und Zeitaufwand herbeigeführt wird.

VII. Vom Wismuthe und dessen Verbindungen.

§. 155.

Im reinen Zustande besitzt das Metall eine silberweiße ins Röthliche übergehende Farbe, bei Einwirkung der atmosphärischen Luft läuft es bunt an. Es hat einen mittelmäßigen Glanz, blättriges Gefüge, ist spröde, und von einem spec. Gew. = 9, 67. — Es schmilzt bei 247° C., kocht in schwacher Weißglühhitze, und sublimirt dann unter Ausschluß der Luft in Blättchen. Beim Schmelzen überzieht es sich mit einer grauen Haut, die sich bei jeder Hinwegnahme erneuert, und die von Berzelius als ein Suboxid angesehen wird. Vor dem Löthrohre wird das Oxid mit Kohle und Natron oder Borax rasch reducirt, und phosphorsaure Salze bilden damit einen blau gefärbten Fluß. Leicht löslich ist das Wismuth in Salpeter- oder Salpetersalzsäure.

§. 156.

Dieses Metall scheint mit dem Oxygen zwei Verbindungen einzugehen, einmal als das bemerkte graue Oxidul mit 8 p. c. Oxygen, und als vollkommenes Wismuthoxidul mit 17, 7 Oxygen. Dieses Letztere wird durch längeres Glühen des Ersteren

unt

unter Zutritt der Luft erhalten. Es besitzt eine gelbliche Farbe, in der Verbindung als Hydrat oder mit Salpetersäure, als basisches Salz ist dasselbe mehr weiß. Das Wismuthoxid löst sich rasch in Salzsäure auf.

§. 157.

Die Wismuthsalze im gelösten Zustande, jedoch nicht zu verdünnt, besitzen folgende Eigenschaften:

1) Haben sie einen Geschmack, dem des Zinksalzes ähnlich.
2) Werden sie durch Cadmium, Zink und Kupfer metallisch gefällt.
3) Kalien fällen das Oxid mit weißer Farbe.
4) Schwefelsaure und salzsaure Kalien bewirken die Abscheidung als schwefel- und salzsaures Wismuthoxid bis zu einer 1000fachen Verdünnung.
5) Chromsaure Kalien erzeugen einen gelben Niederschlag als chromsaures Wismuthoxid.
6) Blausaures Eisenkali einen weißen Niederschlag, bis zu 1800facher Verdünnung noch deutlich.
7) Galläpfel-Tinctur bewirkt einen mehr bräunlich-gelben Niederschlag, seltener rein pommeranzengelb, wie Pfaff anführt.
8) Hydrosulfuren bewirken noch bei einer 100000fachen Verdünnung einen schwarz-braunen Niederschlag, wodurch sich also namentlich dies Metall vom Spießglanze unterscheidet, welches letztere orangenfarben gefällt wird.
9) Die salpetersaure Wismuthlösung wird durch Verdünnung mit vielem Wasser weiß getrübt, indem überbasisches salpetersaures Wismuthoxid als zarter Niederschlag gefällt wird, während in der Flüssigkeit saures Wismuthoxid zurückbleibt, welches durch Kalien abgeschieden mehr gelblich ausfällt.

§. 158.

Das Wismuthoxid geht noch mit verschiedenen Substanzen Verbindungen ein, wovon die Mischung aus 1 Theile Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und 2 Quecksilber, als Amalgam zur Belegung der Spiegel in Anwendung gesetzt, die häufig Vorkommende ausmacht.

§. 159.

Die saure salpetersaure Wismuthlösung zersetzt unter den animalischen Stoffen vorzüglich das Eiweiß, Milch, Galle, womit theils voluminöse, theils flockigte Absonderungen entstehen.

§. 160.

Unter den vegetabilischen Stoffen bewirkt jene Solution vorzüglich dann Decompositionen, wenn Adstringens oder Gallussäure mit im Spiele war. So wirkt sie auch zersetzend auf einige Weine, vorzüglich dann, wenn diese noch jung sind, und schleimigte extractive oder weinsteinhaltige Theile besitzen.

§. 161.

Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man im Ganzen das zu beobachten, was bei allen denen Metallen erörtert wurde, die durch Einwirkung animalischer und vegetabilischer Stoffe, als besondere im Wasser unlösliche Substanzen vorhanden seyn können. Es muß auch hier ein Säureüberschuß zugefügt, jedoch vor der Prüfung nicht zu viel Wasser zur Verdünnung angewandt werden, da sie sonst das Oxid leicht abscheidet.

VIII. Vom Kupfer und seinen Verbindungen.

§. 162.

Im metallischen Zustande besitzt dasselbe eine braun-rothe Farbe, ist stark glänzend, sehr hart und elastisch, stark klingend, sehr zähe und dehnbar, von hackigem Bruch und geschmolzen von einem spec. Gew. = 8, 788. Es ist bei 27° W. schmelzbar, indem es dann der Flamme ein grünlich-blaues Ansehen mittheilt. Nach Gmelin soll es in noch größerer Hitze ins Sieden gerathen und mit hellem grünlichen Lichte verbrennen und sich als Oxid anlegen [1]). Bei trockener Luft (unter Abhaltung von Feuchtigkeiten) verändert es sich nicht. Bis zum Glühen erhitzt, überzieht es sich erst mit einer gelben, dann violetten und endlich schwarzen Rinde. Unter Einwirkung von Wasser und Luft zugleich, erzeugt es das gewässerte kohlensaure Kupferoxid von grünlicher Farbe [2]). Es ist leicht auflösbar unter Oxidation in Salpetersäure, auch Schwefelsäure in der Hitze damit behandelt. Uebrigens wirken andere Säuren mehr oder minder darauf. Durch den Umstand der leichten Oxidirbarkeit läßt sich in manchen Fällen die Schädlichkeit der Anwendung erwarten. Reguliniſches Kupfer an und für sich ist nicht schädlich, doch kann der Magensaft es leicht in Oxid verwandeln.

§. 163.

Mit dem Sauerstoffe geht das Kupfer zwei verschiedene

1) Gilberts Annalen XXV. S. 22.

2) Wie in den verschiedenen Kupferfarben vorhanden sind, z. B. Bremer Grün u. s. w.

Verbindungen ein: als Oxidul oder Protoxid, von braunrother, ins Gelbliche sich neigender Farbe, und in 100 Theilen 11 p. c. Sauerstoff, dann als Deutoxid von bräunlich-schwarzer Farbe und in 100, 20 p. c. Oxygen enthaltend. Das Kupferoxidul erscheint als Hydrat mehr pommeranzengelb. Beide Oxide können in einem Reductionsfeuer, wobei das Kupfer als Metall noch nicht zum Schmelzen kömmt, unter Verbindung mit Kohle (Oel) und Flußmittel, regulinisch dargestellt werden. Borax erzeugt mit dem Oxide einen schönen grünen Fluß, welcher im Reductionsfeuer eine zinnoberrothe Farbe annimmt. Das Kupferoxidulhydrat geht bald unter Berührung mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft in Kupferoxidhydrat über, welches nach dem Trocknen grünlich-blau und stark metallisch schmeckend erscheint.

§. 164.

Das Kupferoxidul bildet mit der Salzsäure und Schwefelsäure (in der Kälte behandelt) einige salinische Verbindungen, die aber schon selbst durch den Einfluß des Sauerstoffes, der Feuchtigkeiten bei erhöheter Temperatur, und durch längeres Stehen, vollkommner oxidirt werden. Sie unterscheiden sich characteristisch von den Oxidsalzen dadurch, daß sie durch Ammoniak pommeranzengelb gefällt werden, und sich der Niederschlag in einen Ueberschusse des Ammoniaks wieder auflöst, welche Solution durch Einwirkung der Luft gefärbt erscheint. Das blausaure Eisenkali bewirkt die Abscheidung eines weißen Niederschlags. Diese Erscheinungen weichen sehr von denen mit den Oxidsalzen ab.

§. 165.

Die Oxidsalze, unter welchen wir die in der Arzneikunde und technischen Gewerben bekannten Verbindungen, als Grünspan, das reine essigsaure Kupferoxid, die salpetersalz- und schwefelsauren Kupferoxidsalze u. s. w. rechnen, besitzen eine

grüne Farbe, metallischen Geschmack, sind leicht im Wasser löslich, und haben gegen Reagentien folgende Eigenschaften:

1) Werden sie durch Kobold, Eisen, Zink, Cadmium, Phosphor [1]) metallisch gefällt.

2) Reine fixe Kalien in geringer Menge hinzugesetzt, bewirken einen hellgrünen Niederschlag in größerer Menge, durch Entziehung aller Säure einen himmelblauen Niederschlag (als Hydrat) beim Erhitzen unter Wasserverlust in braunes Oxid übergehend, wenn es noch Kali enthielt.

3) Ammoniak löst den entstandenen Niederschlag, im Ueberschusse zugesetzt, mit lasurblauer Farbe auf. Bei $\frac{1}{2000}$ Kupferoxid noch sichtbar mit blauem Stich. Dasselbe findet bei kohlensaurem Ammoniak Statt.

4) Kohlensaure fixe Kalien fällen das Oxid als Hydrat mit grünlicher Farbe, indem es sich ebenfalls im Ueberschusse mit lasurblauer Farbe wieder löst, obgleich geringer wie bei dem Vorigen. Durch das Erhitzen wird das Oxid schwärzlich gefärbt.

5) Kleesaure Verbindungen erzeugen kleesaures Kupferoxid bei $\frac{1}{300}$ Kupfergehalt, mit bläulich-weißer Farbe.

6) Blausaures Eisenkali einen braunrothen flockigten Niederschlag. Bei einem Gehalt von Kupferoxid $= \frac{1}{200000}$ noch röthlich gefärbt.

7) Hydrosulfuren erzeugen Schwefelkupfer mit bräunlich-schwarzer Farbe, noch sichtbar bei $\frac{1}{100000}$ Gehalt des des Kupferoxides.

---

1) S. u. A. Witting in Hänles Magazin der Pharmacie. Januar 1823. S. 110.

8) Galläpfel-Tinctur zeigt noch $\frac{1}{1000}$ des Oxides mit braunem Niederschlage an.

9) Chromsaure Kalien bewirken einen braunen Niederschlag als chromsaures Kupferoxid, bei einer angemessenen Verdünnung noch sichtbar.

10) Arsenige Säure fällt daraus arsenigt-saures Kupferoxid von grüner Farbe, vorzüglich ist dies beim Ammoniakalkupfer der Fall.

§. 166.

Das metallische Kupfer verbindet sich noch mit verschiedenen andern Substanzen. So mit dem Phosphor, Schwefel, Jodin, den Kalien bei Einwirkung des Sauerstoffes. Unter den metallischen Verbindungen bemerken wir die des Kupfers mit Gold, als rothe Karadirung.

Die von Kupfer und Platin zu Metallspiegeln, Kupfer und Silber, Kupfer und Zink, als Messing u. s. w.

§. 167.

Die Kupfersalze werden durch einige animalische Substanzen zersetzt. So bewirkt Milch ein Coagulum damit. Eiweiß erzeugt einen Niederschlag von bläulicher Farbe, nicht so aber Fleischbrühe und Osmazon. Aus den mit thierischen Stoffen gebildeten Niederschlägen kann durch einen Glühungs-Proceß das Metall reguliniscb abgesondert werden, indem sich der Kohlenstoff des Sauerstoffes bemächtiget.

§. 168.

Im ersten Theil des toxicologischen Werks von Orfila finden wir die Resultate, welche Marcelin Duval in einiger Beziehung mit dem Grünspan (diese schädlichste der Kupferverbindungen nach dem Zeugnisse der achtbarsten Aerzte) anstellte. Er fand nämlich, daß der Grünspan, und insbesondre das reine essigsaure

Kupferoxid durch Zucker zerlegt wurde, ohne daß Duval eine chemische Ursache anzuerkennen scheint, sondern wohl glaubt, daß hier etwas Mechanisches obwalte. Schon im Jahre 1821 stellte ich hierüber Versuche an und machte sie bekannt [1]). — Ich verweise auf die bemerkte Schrift hinsichtlich des nähern Details, und entlehne nur Folgendes aus meinen Resultaten:

1) Wird das essigsaure Kupferoxid am vollkommesten durch Manna zersetzt. Hierauf folgt der Zucker und dann andere zuckerhaltige Stoffe.

2) Zersetzten Gummi und verwandte Substanzen nur in der Wärme das Kupfersalz, wiewohl langsamer und unvollkommner.

In diesen beiden genannten Fällen entmischt sich das Kupferoxid, indem ihm nämlich Sauerstoff geraubt und selbiges auf eine unvollkommne Oxidationsstufe geführt wird.

3) Bewirken fette Oele eine Einhüllung des Kupferoxides, indem die Essigsäure in freien Zustand versetzt wird.

Zur Zersetzung von 30 Gran des Salzes fand ich im Durchschnitt einige Unzen der Substanzen nöthig; rascher gieng sie unter Einwirkung des Wärmestoffes von Statten. Der Zucker war nicht sichtbarlich verändert. Eine vollkommene Reduction gelang mir nicht. Ich hielt übrigens bei diesen Operationen die atmosphärische Luft möglichst ab.

Aetherische Oele zeigten keinen Einfluß darauf. —

Unter den vegetabilischen Stoffen wirkt der Theeaufguß zersetzend auf das essigsaure Kupfersalz, nämlich durch seinen Gerbestoff.

Sonst üben die Absude der oben bei andern Metallen häu-

---

1) Trommsdorf's Taschenbuch für Scheidekünstler. S. 72.

fig zur Sprache gebrachten Pflanzenkörper keinen solchen Einfluß aus, daß die Hauptreagentien, wie z. B. Hydrosulfuren, Ammoniak und Metalle zur Reduction nicht wirksam erscheinen sollten. Dies gilt auch von den andern Kupfersalzen. Einhüllende schleimigte Stoffe halten jedoch verschiedentlich die bekannten Erscheinungen auf.

§. 169.

Der Brechweinstein zersetzt die binairen Kupfersalze nicht, und die Auflösung beider mit den Prüfungsmitteln auf Kupfer versetzt, läßt eine Prädomination der letztern wahrnehmen. Hydrosulfuren bewirken dann einen ins Gelbliche sich neigenden Niederschlag; im Ueberschuß zugesetztes Ammoniak liefert jedoch unter Einwirkung der atmosphärischen Luft bald die lasurblau gefärbte Flüssigkeit.

§. 170.

Das Ammoniakalkupfer, auch in Verbindung mit Schwefelsäure, wird dagegen durch den Brechweinstein in seiner Lösung getrübt. Hinzugesetzte Sulfuren und Ammoniak variiren merklich, auch schon bei gleichen Theilen der metallischen Körper. Die Ersteren erzeugen alsdann einen mehr pommeranzengelben Niederschlag, während das Ammoniak sich passiv verhält. Also ist der Brechweinstein hier schneller aufzufinden. Wie man sich bei gerichtlichen Untersuchungen dann weiter verhält, davon unten ein Mehreres.

§. 171.

Sobald man bei gerichtlichen Untersuchungen eine ausgebrochene oder im Magen befindliche Substanz der Analyse unterwirft, so thut man Anfangs wohl, Alles mit Wasser auszukochen, und die durchfiltrirten Flüssigkeiten zu untersuchen, dabei das Residuum wohl aufzubewahren. Waren leicht lösliche Kupfersalze vorhanden, oder wurden diese durch keine andere Stoffe

zersetzt, so findet man leicht durch die genauern Prüfungsmittel das Kupfer wieder auf. Um das corpus delicti zu bekräftigen, ist es nothwendig, eine blank polirte Eisenplatte mit der Flüssigkeit in Berührung zu setzen, wo sodann das Kupfer als rothbrauner Ueberzug abgesondert wird. — Auch der Phosphor dient als vorzügliches Reagens zur Abscheidung des Kupfers in metallischer Form. Meinen Untersuchungen zufolge ist der Phosphor im Stande, gegen $\frac{1}{40000}$ des Kupferoxides in einer Flüssigkeit zu entdecken, welches als Oxid und Hydrat abgeschieden wird. Mit Ammoniak, unter Berührung der atmosphärischen Luft in Verbindung gesetzt, wird dasselbe blau gefärbt, oder auch, wenn vorher die Lösung mittelst verdünnter Salzsäure geschehen war.

Findet man in dieser Flüssigkeit keinen Kupfergehalt vor, so behandelt man, wenn vielleicht im Residuo kohlensaures oder freies Kupferoxid seyn sollte, denselben mit verdünnter Salzsäure und filtrire sodann die Flüssigkeit. Man wendet nun grade die Prüfungsmittel wie oben an.

Sollte sich auf diese Weise noch kein Kupfergehalt zeigen, so schlage man den Weg ein, wie er bei phytochemischen Untersuchungen gewählt wird. Man glühe den Rückstand im Tiegel und verbrenne ihn zu Asche, worauf sodann diese letztere zuerst mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak, und sodann mit einem polirten Eisenstabe behandelt wird. Waren auch nur Spuren von Kupfer vorhanden, so wird entweder die blaue Farbe oder die Reduction durchs Eisen es bekunden.

§. 172.

Waren Kupferoxidverbindungen und Brechweinstein, den der Arzt vielleicht anwenden könnte, in der ausgebrochenen Masse vorhanden, so wird, im Fall jener im ziemlichen Verhältnisse gegenwärtig gewesen, in der zuerst abfiltrirten Flüssigkeit, wie oben bemerkt, gleich kein Kupfer wahrzunehmen seyn. Man

muß daher nun sein Augenmerk auf den Rückstand richten, und ihn zuerst entweder mit Säure und Wasser behandeln, oder dem Einäscherungsprocesse unterwerfen, und sodann, wie angegeben, verfahren. Auf jeden Fall wird hier das Kupfer dem Forscher nicht entgehen.

§. 173.

Orfila führt an, daß Eller in Berlin, welcher sich vielfach mit der Einwirkung des Kupfers auf verschiedene chemische Substanzen, z. B. Salz, Wein u. s. w. beschäftigte, gefunden hat, daß 5 Pfund weißer Franzwein im Stande waren, von einem Kupfergefäße, in welchem derselbe gebracht wurde, so viel Oxid aufzunehmen, daß 21 Gran essigsaures (wohl apfelsaures oder weinsteinsaures?) Kupfer erzeugt wurden. Orfila leugnet dagegen (Toxicologie Bd. 1. S. 317.), daß gewöhnliches Wasser, wenn es in kupfernen Geschirren stand, nicht im Stande sey, wegen der Unlöslichkeit des Kupferoxides, dieses letztere, im kohlensauren Zustande gebildete, aufzunehmen. Man hat sich hier begnügt, sogleich einige Prüfungsmittel anzuwenden. Diesem Geständniß muß ich widersprechen, da ich Gelegenheit hatte, in meiner Praxis ein solches Wasser, welches in einem messingnen Eimer einige Tage gestanden, zu untersuchen. Obgleich Anfangs die gewöhnlichen Reagentien jenes Metall nicht verriethen, so fand die Ausmittelung des mechanisch abgelösten kohlensauren Kupferoxides doch Statt, als das Wasser zur Trockniß eingedampft, und der Rückstand ausgeglüht und mit Säuren weiter behandelt war. Die polirte Eisenstange, wie auch Phosphor, gaben es zu erkennen. Individua, welche von diesem Wasser genossen hatten (Kinder) waren mit Kolik heimgesucht worden.

IX. Vom Silber und seinen Verbindungen.

§. 174.

Das Silber ist im reinen Zustande vollkommen weiß, stark metallisch, glänzend, elastisch dehnbar, und im geschmolzenen von 10, 474 spec. Gew. Bei 28° W. ist es schmelzbar und bei der höchsten Hitze mittelst der Brennspiegel und des Knallgasgebläses unter Aufwallen in weißen Dämpfen zu verflüchtigen [1]). Durch Einwirkung der Luft wird es nicht verändert oder oxidirt, jedoch durch Salpetersäure, welche es rasch auflöst, und die das eigentliche Lösungsmittel desselben ausmacht.

§. 175.

Das Silber bildet mit dem Sauerstoffe nur ein Oxid, (obgleich Faraday und Ritter ein Suboxid anerkenuen wollen), das von brauner Farbe ist, sich unter Einwirkung des Lichts bei erhöheter Temperatur reducirt, und vor dem Löthrohre (ohne Kohle) mit Borax theilweise ein Silberkorn, theilweise ein opalfarbenes, so wie mit Phosphorsalz ein gelbliches Glas bildet. Mit der Salzsäure und Schwefelsäure geht es schwer lösliche, mit der Essigsäure dagegen leichter lösliche Verbindungen ein. — Da das salzsaure Silberoxid bei analitischen Untersuchungen oftmals dargestellt werden muß, so diene es zur Nachricht, daß dessen Bestandtheile in 100 Theilen

1) Uebrigens hege ich die Vermuthung, daß bei den Reductions-Processen dieses Metalles aus der salzsauren Verbindung eine theilweise Verflüchtigung von Statt finden.

75, 328 Silber, 5, 575 Oxygen und 19, 097 Salzsäure ausmachen. Das Oxid enthält in 100 6, 89 Sauerstoff.

§. 176.

Unter den Silbersalzen, so weit sie in toxicologisch-chemischer Beziehung Interesse verdienen, steht namentlich das salpetersäure Silberoxid, sowohl krystallisirt, wie auch geschmolzen (als Höllenstein) oben an. Es wirkt in den thierischen Organismus sehr zerstörend, färbt die Theile desselben schwarz, schmeckt metallisch zusammenziehend bitter, und besitzt (wie auch die andern leicht löslichen Silbersalze) folgende Eigenschaften:

1) Salzsäure und deren Salze fällen dasselbe als salzsaures Silberoxid mit käsigtem flockigten Ansehen, selbst noch bei einer 120000fachen Verdünnung als opalisirendes Fluidum wahrnehmbar, durch Einwirkung des Lichtstoffes violett werdend.
2) Kohlensaure Kalien fällen jene Salze weiß.
3) Fixe ätzende Kalien scheiden ein graulich braunes Oxid ab.
4) Ammoniak trübt die Lösung Anfangs, dann hellt es dieselbe wieder auf.
5) Phosphorsaure Kalien bewirken noch eine Trübung als phosphorsaures Silberoxid, bei einer 10,000fachen Verdünnung gelblich erscheinend.
6) Hydrocyansaures Eisenkali erregt noch einen weißen flockigten Niederschlag bei einer Verdünnung zu 10,000.
7) Arseniksaure Kalien fällen es rothbraun, arsenigtsaure Kalien dagegen citronengelb.
8) Hydrosulfuren bewirken einen Niederschlag, bei der 20000fachen Verdünnung noch bemerkbar.

9) Galläpfel-Tinctur wird bei 1000facher Verdünnung noch merklich braun gefärbt.

§. 177.

Das Silber geht mit andern Stoffen noch verschiedenartige Mischungen ein. So verbindet es sich mit der Mehrzahl der Metalle mit dem Schwefel, Phosphor u. s. w. Eine für uns in chemisch-toxicologischer Beziehung bemerkenswerthe Verbindung ist das neuerdings von Liebig, Gay-Lussac und auch mir verhandelte Knallsilber und mittelst der Silberknallsäure erzeugten knallsauren Salze. Am Ende der Abhandlung über Silber habe ich die Haupteigenschaften der letztern mit aufgeführt.

§. 178.

Eiweiß fällt das salpetersaure Silber in Form geronnener Stücke von weißer Farbe, in einem Ueberschuß wiederum lösbar. Bouillon, im ziemlichen Verhältniß zugesetzt, liefert einen weiß-gelblichen schweren Niederschlag, und die Milch wird coagulirt. Diese Erscheinungen finden auch mit andern Silbersalzen Statt. Picromel wird gelb gefällt. Es werden auch hier Tripelverbindungen erzeugt.

§. 179.

Unter den vegetabilischen Stoffen sind deren vorzüglich auf die Silbersalze zersetzend, welche mit Gerbestoff versehen sind. So z. B. Theeaufguß, die adstringirenden Rothweine, dann vorzüglich, wenn sie noch jung sind, und noch prädominirend weinstein- und apfelsaure Salze besitzen. Schleimigte Absude, z. B. von Perlgraupen u. s. w., scheinen keine chemische Reaction auszuüben, ferner nicht die Absude von Sellery, Petersilien u. s. w., denn die eigenthümlichen Reagentien fahren auch in diesen Fällen fort sich getreu zu bleiben. Fette Oele wirken nur

einhüllend und verschiedentlich die Reaction verzögernd, doch nicht so bei den Hydrosulfuren.

§. 180.

Setzt man in einem mäßigen Verhältnisse die Solution des Brechweinsteins zu irgend einem löslichen Silbersalze, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher durch mehr hinzugesetztes (reines) Wasser wiederum lösbar erscheint. Die nun klar gewordene Flüssigkeit lieferte mit den weißen oben genannten Prüfungsmitteln übereinstimmende Erscheinungen, nur waren nachfolgende Resultate zu bemerken:

a) Hydrosulfuren erzeugten zuerst inen orangenfarbenen, dann mehr ins Braune sich neigenden Niederschlag. Also zuerst schien sich die Reaction gleichsam nur für das Spießglanzoxid einschränken zu wollen.

b) Arsenikfaure Alkalien, namentlich das Kali, bewirkten einen fleischfarbenen Niederschlag, durch Einwirkung des Lichtes mehr dunkel werdend.

§. 181.

Sobald man Gelegenheit hat, die ausgebrochenen oder in andern Theilen des Körpers befindlichen Substanzen zu untersuchen, so ist der erste Schritt der, daß man die Substanz mit Wasser auskocht, und dann die filtrirte Flüssigkeit genauer untersucht. So auch wird im andern Falle der Rückstand verkohlt und nun mittelst Salpetersäure, die Anfangs nicht zu verdünnt sey, ausgekocht; hierauf mehr Wasser hinzugefügt, filtrirt, und dann der bekannten oben angeführten Prüfung unterworfen. Die abgeschiedenen Oxide behandle man, wie angezeigt, zur Reduction. Am zweckmäßigsten wendet man dazu das salzsaure Silberoxid an.

§. 182.

Als merkwürdige Verbindung des Silbers erkennen wir

noch das Knallsilber, nach Howard, oder silberknallsaures Silber, und andere basisch-metallische Substanzen, aus der Vereinigung mit der Silberknallsäure entsprungen. Liebig und Gay-Lussac [1]) haben in der neuesten Zeit hierüber eine Anzahl Versuche angestellt und solche Eigenthümlichkeiten aufgefunden, die auch wir in toxicologisch-chemischer Beziehung nicht unberücksichtigt lassen wollen. Neuerdings habe ich [2]) jene Experimente weiter verfolgt.

§. 183.

Ich habe in einem, im Kastnerschen Archive gelieferten Aufsatze, eine Vorschrift zur Darstellung jenes Salzes gegeben, die hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung der zur Erzeugung der Verbindung nothwendigen Stoffe, verschieden von der Gay-Lussac und Liebigschen ist. Ich fand (beiläufig erwähnt), daß folgende Vorschrift eine hinreichende Menge liefert. 60 Gran reines Silber wurden in einer 8 Unzen haltigen Phiole mit einer rauchenden Salpetersäure = 1, 420 spec. Gew. und namentlich mit 10 Drachmen derselben übergossen, und hierzu noch Drachmen reines Wasser gesetzt, sodann beim Lampenfeuer die Mischung erhitzt, wobei sich gleich das nitröse Gas entwickelt. Sobald die Löschung geschehen war, setzte ich 1½ Unzen 0, 98 p. c. haltigen Alkohol hinzu. Bei dem ersten Aufwallen entwickelt sich neben dem salpetersalzsauren Gase ein Antheil Salpeteräther. Ist das Aufwallen ziemlich vorüber, wobei die Mischung ein trübes milchigtes Ansehen bekömmt, so wird die

---

1) Gilberts Annalen 1823. St. 12., ferner Annales de Chimie. Tom. XXV. Annalen der Physik von Poggendorf. St. 5. 1824. Kastners Archiv. Bd. 2. Heft 1.

2) Kastners Archiv der Naturkunde.

Phiole erhitzt und dann noch $\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1, 420 spec. Gew. nach und nach hinzugefügt. Jetzt geräth das Ganze wiederum von selbst ins Aufwallen, wobei sich auf der Oberfläche kleine Kügelchen zeigen, die stets detonirend zerplatzen. Es scheidet sich in weißen krystallinischen Flocken ein Salz ab, welches nach und nach durch das Abkühlen vermehrt wird. Gewöhnlich warte ich den Zeitraum von 12 Stunden ab, wo sodann auf dem Boden eine beträchtliche Menge Knallsilber erzeugt wird. Nach gehörigem Abspülen mit kaltem Wasser erhielt ich im Durchschnitt 90 Gran desselben, mit solchen Eigenschaften, wie man sie von diesem Präparate erwarten kann.

§. 184.

Das Knallsilber detonirt bei geringer Friction, vorzüglich wenn es zwischen harten Körpern zerrieben wird, weshalb der Arbeiter hier möglichst behutsam zu Werke gehen muß. Alle diese Eigenschaften finden auch bei den zahlreichen andern Verbindungen Statt. Wir haben über die Zusammensetzung dieser Substanz von Gay-Lussac und Liebig jene interessanten Resultate erhalten, die ich bestätiget fand, und die uns zugleich über die zweifache tödtliche Wirkung des Knallsilbers (und der silberknallsauren Salze) auf den thierischen Organismus nähere Belehrung ertheilen.

§. 185.

Die Haupteigenschaften des Silbersublimates sind nun folgende:

a) Der Geschmack ist metallisch-bitter.

b) Die Farbe der Krystalle ist weiß, sich durch den Lichtstoff schwärzend.

c) Durch die Friction leicht detonirend: 100° Centesimal

bewirken

bewirken die Entzündung noch nicht. Einem electrisirten Conductor genähert, findet dieselbe Erscheinung Statt.

d) Desgleichen befördert concentrirte Schwefelsäure sogleich die Detonation.

e) Wird das Knallsilber mit verschiedenen Körpern, z. B. Kalien, unter gehörigen Cautelen in Berührung gesetzt, so wird Silberoxid abgeschieden, und das gebildete Kalisalz ist mit den fulminirenden Eigenschaften versehen.

f) Diese Zersetzung geschieht vollkommener, wenn statt der freien Kalien gebundene in Anwendung gesetzt werden. Z. B. Chlorkalien.

g) Wird Kalkwasser zu Knallsilber gesetzt, so verschwindet dieses letztere binnen Kurzem, und es fällt ein schwarzes Pulver zu Boden. Die hiervon filtrirte Flüssigkeit wurde milchigt, wenn Salpetersäure hinzukam, und gab einen weißen Niederschlag, der getrocknet, alle Eigenschaften des Knallsilbers besitzt.

h) Setzt man dem Knallsilber, vorzüglich bei Anwendung der mit Kalien gebildeten Salzen, einen Ueberschuß von Salzsäure oder Kleesäure bei erhöheter Temperatur im schicklichen Apparate hinzu, so wird sich ein bemerkbarer Geruch nach Ammoniak und Kyanogen zeigen, oder sich auch beide Substanzen zugleich entwickeln, in dem Maaß, daß bei einer raschen Destillation das übergehende Fluidum damit beladen wird.

i) Werden gewisse Gewichtstheile, 2 Decigrammen dieses Salzes, und zehn Grammen Kupferoxides in einer Glasröhre erhitzt, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches genau aus zwei Theilen Kohlensäure und einem Theile Stickstoff zusammengesetzt ist.

Im Knallsilber oder in dessen Säure sind der Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnisse wie im Kyanogen vorhanden.

§. 186.

Das Knallsilber ist schwer löslich im Wasser, und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem salpetersauren Silberoxide. Uebrigens verhält sich eine solche Lösung gerade wie dies letztere mit den Reagentien auf salpetersaures Silberoxid. Es wird dieselbe leicht durch Einfluß des Lichtstoffes röthlich gefärbt, erzeugt mit Hydrosulfuren farbige Niederschläge, und wird durch salzsaure Salze weiß, durch arseniksaure Salze roth-bräunlich gefällt. In Verbindung mit oben genannten vegetabilischen Stoffen verhält es sich wiederum wie das salpetersaure Silbersalz. Eben so ist es der Fall mit allen silberknallsauren Salzen, Kali-Barit-Natron-Verbindungen.

§. 187.

Wir haben nun aber noch vorzüglich die von Liebig zuerst entdeckte Säure zu berücksichtigen, deren Existenz wir aus den Eigenschaften des Knallsilbers, wenn es in Vereinigung mit Wasser und kalischen Stoffen in Berührung gesetzt wird, vermuthen können. Ich verweise hierbei nochmals auf die von mir oben angeführten Quellen und entnehme aus diesen bloß die Hauptsache.

§. 188.

Im isolirten Zustande kann man diese Säure, so wie sie in den Knallpräparaten zugegen ist, nicht rein abscheiden, sondern mit Antheilen Silberoxides. Es ist Liebig, wie auch mir, gelungen, durch Zerlegung des Knallsilbers mittelst Salpetersäure in der Wärme eine eigenthümliche krystallinische Substanz abzuscheiden, die er mit dem Namen Silberknallsäure bezeichnete. Ich habe zur Darstellung derselben noch am zweckmäßigsten das Kalisalz gefunden, und zwar, indem 1 Theil derselben mit der 30fachen Menge Wassers (ohne Umrühren mit

einem Glasstabe, wegen der möglichen Explosion) gelöst, das Ganze filtrirt und sodann so lange mäßig starke reine Salpetersäure hinzugefügt wird, bis die Uebersättigung im geringern Grade geschehen ist. Die Flüssigkeit wird heiß filtrirt, wobei sich nach dem Erkalten Gruppen von nadelförmig prismatischen weißen Krystallen absondern, die folgende Eigenschaften besitzen:

1) Ist der Geschmack metallisch scharf adstringirend.

2) Im kalten Wasser nur in 60 Theilen bei mittlerer Temperatur löslich. Im siedenden Wasser wie 1 zu 20; sich in der Kälte wieder abscheidend.

3) Im absoluten Alkohol unlöslich, wie auch im Aether, Terpentinöl, und in ätherischen Oelen.

4) 1 Theil mit 20 Theilen Essigsäure gekocht, bewirkte eine Lösung; bei längerem Kochen schied sich Silberoxid aus.

5) Zu gleichen Theilen mit Salzsäure behandelt, bewirkte diese sowohl in der Kälte wie in der Wärme eine sehr rasche Zersetzung. — Es erzeugte sich salzsaures Silberoxid als unlöslicher Niederschlag, sodann entwickelte sich Ammoniak und Kyanogen. Dagegen enthielt die überstehende Flüssigkeit salzsaures Ammoniak.

6) Aehnliche Erscheinungen zeigte die Kleesäure.

7) 1 Theil mit 10 Theilen Salpetersäure behandelt, bewirkte die Absonderung eines weißen Pulvers, das in unveränderter Knallsäure bestand. 1 Theil mit 30 Theilen erhitzt, verursachte die Entwickelung von Salpetergas; es erfolgte Auflösung, wobei sich Kleesäure erzeugte, die leicht durch Kalk abgetrennt werden konnte, wenn derselbe nicht im Ueberschuß zugesetzt war, indem aus der hier filtrirten Flüssigkeit noch Kalien einen bräunlichen Niederschlag absonderten, der in Silberoxid bestand.

8) Schwefelsäure in concentrirtem Zustande hinzugesetzt, bewirkte eine Detonation mit Entwickelung von Licht, Kyanogen und Ammoniak. Eben so detonirte die Substanz für sich durch Hitze oder Friction.

9) Lackmuspapier wurde von der Substanz roth gefärbt. Die Reaction hörte auf, als die Säure mit 60 Theilen siedenden Wassers verdünnt war.

10) Fernambuckpapier wurde bräunlich gefärbt.

11) Mit Kalien und metallischen Basen geht sie Verbindungen meistens zu krystallinischen Salzen ein, die bei der Zersetzung die angeführten Eigenschaften besitzen.

Aus der Entwickelung des Blaustoffes und Ammoniaks bemerken wir, daß Liebig den Gehalt des letzteren nur als ein neues Product durch die Einwirkung der Stoffe auf einander ansieht, und nicht das Ammoniak mit als Bestandtheil der Silberknallsäure zählt, sondern namentlich als wirkende Ursache der fulminirenden Eigenschaften nur das Kyanogen betrachtet.

Er hat ferner das schöne Resultat erhalten, daß die Knallsäuren, auch ohne Antheil von Silber, im Stande sind, mit andern Metallen Verbindungen einzugehen, wobei jedoch stets ein Antheil des Metalles mit der Knallsäure (Kyanogen) eine Verbindung eingeht. So verhält es sich mit dem Quecksilber, Wismuth, Gold u. s. w. Man würde daher z. E. Knallquecksilber mit dem Namen Quecksilber — knallsaures Quecksilber 2c. bezeichnen müssen. Eben so würde man zu der Verbindung des Kalis-Natrons-Ammoniaks mit der Quecksilberknallsäure, Quecksilberknallsaures-Kali-Natron-Ammoniak sagen müssen.

Alle diese Salze wirken ähnlich wie die silberknallsauren Verbindungen.

§. 189.

Die Analyse des Knallsilbers hat in 100 Theilen desselben auffinden lassen:

= 17, 160 Kyanogen.

= 77, 528 Silberoxides. = 72, 187 Metall. + 5, 341 Oxygen.

Uebrigens liefern die bemerkten Abhandlungen die Zusammensetzung einer Reihe hierher gehöriger Salze.

§. 190.

Schon Kastner war früher vor Erscheinung der Liebigschen Arbeiten von der Möglichkeit der Gegenwart der Blausäure überzeugt, wenn anders er auch nur die bildenden Elemente derselben bezeichnete. Er nahm, außer dem Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, auch noch den Sauerstoff darin an, und in der Säure selbst weinigte salpetrigte Säure nebst Silberoxid. So fand er ferner, daß man Ammoniak in dem verhandelten Howardschen Knallsilber nicht annehmen könne, da dasselbe, mit Kalien gerieben, es nicht entwickelte [1].

§. 191.

Nachdem wir die Hauptsachen angeführt haben, werden wir beachten, ob diese Knallpräparate, und also zunächst als häufiger vorkommend, jenes Knallsilber auch in Vergleich der einfachen Silbersalze in toxicologisch-chemischer Beziehung eine besondere Berücksichtigung verdient. Buchner [2]) führt eine kurze Notiz an, daß das Fulminat höchst verderbliche Eigenschaften auf den Organismus äußere, indem Kyanogen vorhanden sey. Meine Versuche haben mich belehrt, daß diese Silberknall-

1) Buchner's Repertorium. Bd. 12. Hft. 3.

2) Dessen Toxicologie.

sauren Verbindungen bei erhöheter Temperatur und unter Einwirkung gewisser animalischer Substanzen, namentlich Eiweiß, Galle u. s. w. in ihre Bestandtheile zerlegt werden, und durch Zersetzung sich in der Flüssigkeit Hydrocyansäure erzeugt, deren Gegenwart man auf nachbemerktem Wege darzuthun im Stande ist, wenn alsbald nach einem möglichen Todesfall die Contenta, z. B. des Magens, einer Untersuchung unterworfen werden.

Es ist zu vermuthen, daß schon bei längerer Berührung des Knallsilbers und ähnlicher Salze mit den Magenhäuten, und den stets hier befindlichen Substanzen thierischen Ursprunges, die Erzeugung der Hydrocyansäure gedacht werden könne.

Vermuthet man dieselbe in einem oben angezeigten Vergiftungsfalle, nur in der ausgebrochenen Materie, oder in der in dem Innern der Theile vorhandenen, so verfährt man am zweckmäßigsten zur Ausmittelung nach der Methode von Lassaigne [1]).

Man unterwirft nämlich die Substanzen und zerkleinerten Gedärme mit Zusatz von etwas Wasser der Destillation in einer Tubulat-Retorte bis auf Verminderung des achten Theils, wobei die höchst flüchtige Blausäure bald übergeht. Schon der Geruch des Destillates wird die etwa größere Menge anzeigen, noch mehr aber die chemische Reaction, indem man zuerst zur Sättigung etwas Kali hinzufügt, und hierauf schwefelsaures Eisenoxid behutsam, bis zur Erscheinung eines blauen Niederschlages. Auf diese Weise kann noch $\frac{1}{10/000}$ angezeigt werden. Ein Weiteres werden wir bei der Blausäure und ihren vornehmsten

---

1) Archives generales de Médicine. Août 1824.

Salzen selbst erörtern. Das rückständige Silberoxid kann nach der bei den Silbersalzen angeführten Methode ausgemittelt werden, weshalb man dann den Rückstand in der Retorte der weitern Analyse unterwerfen muß.

§. 192.

Mit dem Knall-Quecksilber, Wismuth, Kupfer u. s. w. hat es eine ähnliche Bewandniß. Zuerst muß die etwanige Hydrocyansäure, und dann die Metalloxide, nach der bei den einzelnen Metallen gegebenen Erklärung, aufgesucht werden.

X. Vom Golde und seinen Verbindungen.

§. 193.

Im reinen Zustande besitzt das Gold eine gelbe Farbe, ist stark glänzend, sehr weich und dehnbar, geschmolzen von 19, 2 spec. Gew. Bei 32 ° W. schmelzbar, und nur in den höchsten Hitzgraden mit Hülfe des Neumannschen Gebläses oder der Brennspiegel sich verflüchtigend. Die atmosphärische Luft bewirkt keine Veränderung, und nur die Salpetersalzsäure ist im Stande dieses Metall zu lösen.

§. 194.

Der Sauerstoff scheint sich mit diesem Metalle in zwei verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, wobei das unvollkommene Oxid eine purpurrothe und das vollkommene Oxid eine

bräunlich-schwarze Farbe besitzt [1]). Dieses letztere verbindet sich mit Antheilen Wassers zu Hydrat von einer kastanienbraunen Farbe. Der Flamme des Löthrohres ausgesetzt, reducirt sich dasselbe, verbindet sich als Metall, jedoch nicht mit den Schmelzmitteln, z. B. den borax- und phosphorsauren Salzen. Uebrigens geht das Gold mit verschiedenen andern Metallen Verbindungen ein. Als Oxid mit Kalien, Phosphor u. s. w.

§. 195.

Das salpetersaure Goldoxid ist wohl die Goldverbindung, welche am meisten in toxicologischer Beziehung zu berücksichtigen seyn dürfte. Sie besitzt nachstehende Eigenschaften:

1) Schmeckt sie scharf, bitterlich und färbt die Haut purpurroth.
2) Salzsaures Zinnoxidul verursacht einen purpurrothen Niederschlag darin; noch bei einer 40000fachen Verdünnung wird die Solution schwach bräunlich gefärbt.
3) Reines Kali bewirkt zuerst eine röthlich-gelbe Färbung und läßt nach dem Erhitzen einen ähnlichen flockigten Niederschlag von Goldoxidhydrat, salzsauren Gold und Kali fallen. Bei diesen Erscheinungen ist es nothwendig, daß das Kali nicht zur vollkommenen Sättigung der Säure hinzugefügt werde. Wird es bis zum Ueberschuß hinzugesetzt, so geschieht eine Verdunkelung der Farbe, unter Zuziehung der Wärme eine gelblich-grüne, und sodann fällt kalihaltiges Goldoxid nieder, jedoch im geringsten Theile, wobei die überschüssige Lösung salzsaures Goldoxid-Kali enthält.

---

1) Das erste Goldoxid enthält nach Fourcroy 6 p. c. Das zweite nach Proust gegen 24 p. c. Oxygen.

4) Ammoniak schlägt ein röthlich-gelbes, beim Trocknen dunkler werdendes Pulver nieder, das bekannte Knallgold, so wie das Silber heftig detonirend.

5) Schwefelsaures Eisenoxidul bewirkt die Reduction desselben, indem es als röthlich-braunes Pulver und als auf der Flüssigkeit schwimmende Goldhaut, erscheint.

6) Hydrosulfuren bewirken bei 2000facher Verdünnung noch eine bräunliche Färbung.

7) Galläpfel-Tinctur schlägt das Goldpulver aus concentrirter Solution dunkelroth-braun nieder, bei großer Verdünnung blaß violett.

8) Abgedunstet krystallisirt es in hellgelben vierseitigen Säulen und abgestumpften Octaedern, die an der feuchten Luft zerfließlich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

9) Das salpetersaure Queckfilberoxidul bewirkt noch bei hoher Verdünnung einen ins Schwärzliche übergehenden Niederschlag, beide Metalle enthaltend.

§. 196.

Das salzsaure Gold bewirkt die Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen. So erzeugt sich mit dem Eiweiß ein reichhaltiger, flockigter goldgeber Niederschlag; durch Milch werden geronnene Flocken abgeschieden. Menschengalle, in bedeutender Quantität hinzugefügt, bewirkt einen ins Violette schielenden Niederschlag.

§. 197.

Mit vegetabilischen Stoffen, Abkochungen verschiedener schleimigter Gewächse und Küchengewächse zusammen verbunden und die obigen Prüfungsmittel zugesetzt, fand ich keine abweichende Resultate, als vielleicht nur die, welche die Farbe der Substanz selbst herbeiführte. So z. B. werden die Abkochungen von Pe-

tersilie, Allium u. s. w. mehr grün gefärbt, und liefern dann mit Kalien grünlich-braune Niederschläge.

§. 198.

Brechweinstein zersetzt an und für sich die salzsaure Goldlösung nicht. In verschiedenen Verhältnissen mit der letztern zusammengebracht, bewirken Hydrosulfuren noch immer die mit dem Spießglanzoxidul eigenthümlichen orangenfarbenen Niederschläge; dagegen fällt mit Kalien wohl der sonst braunere Niederschlag mehr hell aus.

§. 199.

Hat man die Untersuchung auf Goldoxid oder salzsaures Gold der ausgebrochenen oder im Magen vorgefundenen Substanz zu unternehmen, so muß man zuerst bedacht seyn, ob vielleicht gegebene Gegenmittel eine Zersetzung (namentlich des salzsauren Metall's) herbeigeführt haben könnten. Man kocht zuerst die Substanz mit Wasser aus und filtrirt sie, wobei die eben bemerkten Reagentien den weitern Weg bezeichnen werden. Rücksicht nimmt man dann zugleich auf etwa vorhandenen Brechweinstein, wobei man die Niederschläge sammelt und nach dem Trocknen mit etwas Natron der Reduction unterwirft, indem schon ohne Kohle sich ein Goldkorn abscheiden wird. War im Rückstand vielleicht das Goldoxid vorhanden, so behandelt man denselben mit Salpetersäure (auch nur mit Salzsäure) und verfährt unter Zusatz von Wasser wie oben. — Auch hier könnte durch Zersetzung des (zum Erbrechen benöthigten) Brechweinsteins, etwas Spießglanzoxid vorhanden seyn, wobei die Reductionsmethode dann das Weitere ausweist. Man kann übrigens schon hin und wieder darauf rechnen, daß die Einwirkung der Wärme, selbst die Magenhäute, eine theilweise Des-

oxidation des Goldoxides bewerkstelligen können, weshalb ich auch die Salpetersalzsäure mit in Vorschlag bringe.

XI. Vom Platin und seinen Verbindungen.

---

§. 200.

Dieses Metall besitzt im reinen Zustande eine stahlgraue ins Silberweiße übergehende Farbe, feinkörnigten Bruch, ist sehr dehnbar, hat gehämmert gegen 21 sp.Gew., als Draht schmilzt es vor dem Knallgebläsfeuer unter Funkensprühen, und wird durch Salpetersalzsäure (wie das Gold) am schnellsten gelöst.

§. 201.

Mit dem Sauerstoffe geht dasselbe verschiedene Verbindungen ein, als Oxidul oder Oxid. Durch das Verbrennen im Strome von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, oder durch Einwirkung eines ansehnlichen galvanischen Apparates und der atmosphärischen Luft wird ersteres erzeugt. Dieses graue Pulver enthält 5 p. c. Sauerstoff. Das höhere Oxid von gelber Farbe erhält man durch Auflösung in Säure, Fällung mit Kali, Abscheidung des Kalis mit Schwefelsäure u. s. w. Nach Chénevix enthält dasselbe gegen 10 p. c. Oxygen. — Das Oxid ist leicht löslich in den Säuren. Uebrigens kömmt es nach der Reduction nur bei einer heftigen Hitze zum Fluß. Das metallische Platin geht Verbindungen mit Boron, Phosphor, Kohle, das Oxid dagegen mit Kalien ein.

§. 202.

In toxicologisch-chemischer Beziehung haben wir nun besonders das flüssige salzsaure Platinoxid zu berücksichtigen. Es besitzt in mehr concentrirtem Zustande eine dunkelgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten eine dunkelrothe krystallinische Salzmasse, die luftbeständig und schwer löslich im Wasser erscheint. Es characterisirt sich das salzsaure Platinoxid noch durch folgende Eigenschaften:

1) Fällen verschiedene (zur Reduction geschickte) Metalle das Platin regulinisch.
2) Desgleichen auch der Phosphor, das Phosphorhydrogengas.
3) Hydrosulfuren bewirken eine schwärzliche blaue Färbung.
4) Salzsaures Ammoniak bewirkt unter Erscheinung eines gelben krystallinischen Niederschlages die Erzeugung eines Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und Platinoxid, bei noch 200facher Verdünnung.
5) Kalisalze bewirken eine ähnliche Erscheinung mit mehr röthlicher Farbe. Die Natronverbindung ist leicht löslich in Weingeist und Wasser.
6) Kalkwasser (ätzendes) und kohlensaurer Kalk fällen das Oxid.
7) Wird das mit Salmiak dargestellte Salz nach gehörigem Trocknen geglüht, so findet man als Rückstand eine mausefarbne Substanz, die unter dem Polirstab metallisch glänzend wird, sich als reducirtes Platin ausweist, jedoch erst bei einer starken Glühhitze zum Schmelzen gebracht werden kann.

Jene Schwamm-Platina entzündet sich nach den wichtigen und interessanten Versuchen Döbbereiner's in einem Gemisch von Hydrogengas und atmosphärischer Luft oder Sauer-

stoffgas, mit lebhafter Flamme unter Erzeugung von Wasser und Platinoxid.

§. 203.

Das salzsaure Platinoxid verhält sich nach meinen Versuchen auf verschiedene animalische und vegetabilische Substanzen wie das salzsaure Goldoxid. Eiweiß, Milch, Picromel, Galle, werden davon zersetzt. Wenig Hindernisse zur Erkennung der Platina mittelst der oben bemerkten Reagention setzen derselben die vegetabilischen Stoffe entgegen. Das Platinoxid wird jedoch durch thierische Substanzen nicht reducirt. Brechweinstein, den man vielleicht bei Vergiftungen Anfangs geben würde, bewirkt keine Zersetzung oder auffallende Veränderung.

§. 204.

Hat man eine Substanz zu untersuchen, wo salzsaures Platin vorhanden ist, und ist dieselbe durch etwa dem Patienten gereichte Kalien noch nicht zersetzt, so verfahre man mit Zusatz von Wasser und Abkochen, wie beim Golde gezeigt wurde, und prüfe die abfiltrirte Flüssigkeit nach oben angezeigten Cautelen, unterwerfe auch den mit Salmiak erhaltenen Niederschlag einem Glühprocesse, wo die eigenthümliche metallische, lockere Substanz (in einem solchen Zustande vorzüglich schnell in Salpetersalzsäure löslich) und damit die characteristische braun gefärbte Flüssigkeit bildend, gleich das Vorhandenseyn der Platina bekunden wird.

Eben so kann der Rückstand der Contenta nach dem Einäschern mit Salpetersäure und Wasser behandelt, filtrirt und das Weitere vorgenommen werden, wenn vielleicht nur Platinoxid vorhanden gewesen seyn sollte.

Der Einäscherungsproceß ist hier besonders zu empfehlen;

doch dann auch, daß man Anfangs nicht zu sehr die beiden zur Lösung bestimmten Säuren verdünne.

XII. Vom Blei und seinen Verbindungen.

§. 205.

Im reinen metallischen Zustande ist das Blei bräunlich-grau, stark glänzend, wenig biegsam, von hackigtem Bruch, in dünnen Platten leicht dehnbar, aber nicht zu Drath, und von 11, 358 spec. Gew. — Es schmilzt bei + 260° C. und krystallisirt bei dem Erkalten pyramidenförmig mit Abänderungen, und verdampft in heftiger Rothglühhitze. Es wird schon durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft auch ohne hohe Temperatur mit einem grauen Häutchen von Bleisuboxid überzogen. In der Hitze geschieht die Oxidation vollkommener und schneller, so daß bei heftiger Rothglühhitze das vollkommene Oxid erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, schwach metallischen Geschmack, und angerieben, Geruch.

§. 206.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich dies Metall in vier verschiedenen Verhältnissen, als Suboxid, Oxid, Hyperoxidul und Hyperoxid. Die Uebersicht des Verhältnisses der Bestandtheile ist nachfolgende, nach Berzelius in 100 Theilen:

	Suboxid.	Oxid.	Hyperoxidul.	Hyperoxid.
Blei	96, 29.	92, 829.	89, 62.	86, 62.
Oxygen	3, 71.	7, 171.	10, 38.	13, 38.

1) Das Suboxid wird schon durch bloße Berührung des Bleies mit der atmosphärischen Luft erzeugt, schneller jedoch bei gelindem Schmelzen. Es überzieht das Blei mit einer dünnen grauen Haut.

2) Das Oxid (Deutoxid) wird entweder durch anhaltendes Erhitzen des metallischen Bleies an der Luft bis zur gelben Farbe, als Massicot bekannt, gewonnen, oder auch wenn salpetersaures Bleioxid bis zur Entweichung der Salpetersäure geglüht wird. Wird jenes Bleisalz mittelst der Alkalien zersetzt, und dann der Niederschlag geglüht, so kann man es ebenfalls gewinnen. — Es wird ferner auf den Hütten im halbverglaseten Zustande bei der Scheidung des Silbers vom Bleie als Nebenproduct erzeugt, und ist unter dem Namen Silberglätte, Goldglätte, Bleiglätte bekannt. Die Farbe desselben ist hellgelb, beim Erhitzen wird es braunroth, jedoch nimmt es nach dem Erkalten die vorige Farbe an. Bei Steigerung der Hitze schmilzt es zu einem gelben Glase, welches wegen der auflösenden Wirkung alle Schmelzgefäße durchdringt. Es dient als Hauptbestandtheil der Bleiglasuren.

Zersetzt wird es durch Hydrogengas, Kohle, Kalium, wo in jedem Falle Sauerstoff absorbirt wird.

Das Bleioxid verbindet sich vielfach mit den Säuren und bildet unter andern die uns in der Arzneikunde bekannten Bleisalze. Werden die Bleioxidsalze mittelst Kalien zersetzt, so erhält man als Niederschlag das Bleioxidhydrat. Unter den bekannten Verbindungen gehört das essigsaure, salpetersaure, phosphorsaure, salzsaure, chromsaure, scheelsaure und schwefel saure Bleioxid. Das Bleioxid wird auf Kohle durch die

Flamme des Löthrohres zum Bleikorn reducirt, indem es vorher zum dunkelgelben Glasfluß zusammenschmilzt.

Da das salzsaure und schwefelsaure Bleioxid, wie es aus den löslichen Bleisalzen durch Zersetzung mit salzsauren und schwefelsauren Kalien gewonnen wird, oftmals bei den hieher gehörigen Untersuchungen erhalten und der Bleigehalt geschätzt wird, so mögen die Bestandtheile nicht unnöthig hier aufgeführt stehen.

100 Theile salzsaures Bleioxid enthalten 80, 28 Bleioxid. + 19, 72 Säure. Metall 74, 503.

100 Theile schwefelsaures Bleioxid 73, 56 Oxid. + 26, 44 Säure. Metall 68, 28.

Das Bleioxid geht mit verschiedenen kalischen Stoffen eigenthümliche Verbindungen ein, die man bleisaure Salze genannt hat.

3) Das Bleihyperoxidul wird durch Erhitzung und höhere Oxidation des gelben Bleioxides dargestellt. Es ist dies die bekannte Mennige von schöner feurig-gelb-rother Farbe. Durch Einwirkung des Lichtstoffes wird dieselbe bräunlich gefärbt. Kohle, Salpeter- und Salzsäure wirken zersetzend darauf. Wird es mit andern Körpern überhaupt verbunden, so ist in der Regel die vorherige Reduction zum gelben Oxide damit verknüpft. Es dient als Malerfarbe.

4) Das Bleihyperoxid wird erzeugt, wenn entweder das vorige mit Salpetersäure behandelt, oder auch, indem man nach Vauquelin es mit Wasser anrührt und oxidirt, salzsaures Gas durchstreichen läßt, bis die Lösung geschehen, und sodann Alles durch Kaliumoxid zersetzt.

Es

Es erscheint als braunes Pulver, und wird zersetzt durch Lichtstoff, Erhitzung und Kohle.

§. 207.

Das regulinische Blei geht noch zahlreiche Verbindungen mit andern Metallen und Körpern ein, so mit Phosphor, Schwefel, Kalien, Arsenik, Antimon, Zinn u. s. w. Die Zinnlegirung werden wir weiter unten besonders berücksichtigen.

§. 208.

Zunächst verdienen die Bleioxidsalze unsere nähere Aufmerksamkeit. Sie sind farblos und besitzen ein großes spec. Gew. Auf der Kohle vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron erhitzt, liefern sie ein Bleikorn, und schmecken meistens süß-zusammenziehend. Ihre Lösungen werden durch folgende Substanzen zersetzt:

1) Zink, Cadmium und Zinn schlagen das Blei metallisch nieder.
2) Reine fixe Alkalien fällen das Bleioxid als Hydrat, in großem Ueberschusse zugesetzt, lösen sie es wieder auf.
3) Ammoniak fällt es weiß; das Präcipitat ist im Ueberschusse nicht wieder löslich.
4) Kohlensaure Kalien erzeugen weißes kohlensaures Oxid.
5) Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bilden schwefelsaures Bleioxid, noch bei 20,000facher Verdünnung bemerkbar.
6) Phosphorsaure Salze bewirken ebenfalls den weißen Niederschlag, noch bei 10000facher Verdünnung kenntlich.
7) Chromsaure Kalien einen gelben Niederschlag als chromsaures Bleioxid, nach einiger Ruhe noch bei 8000facher Verdünnung sichtbar.
8) Arseniksaure Salze erzeugen ein weißes Präcipitat.

9) Blausaures Eisenkali desgleichen noch bei 8000facher Verdünnung.
10) Kleesaures Ammoniak und Kali fällen kleesaures Bleioxid, noch bei einer Verdünnung = 100000 bemerkbar.
11) Hydrosulfuren bewirken einen schwarzbraunen Niederschlag, als Schwefelblei, noch bei einer Verdünnung = 120000 kenntlich. Hier fällt aber die Trübung mehr röthlich aus. Die Grenze ist bis zu 150000, wo dann die Trübung nach einiger Einwirkung erfolgt.
12) Galläpfel-Tinctur zeigt noch das Bleisalz bei 20000facher Verdünnung mit strohgelber Farbe an.
13) Salzsaures Natron bewirkt nach meinen Versuchen noch bei 30facher Verdünnung einen weißen Niederschlag.

§. 209.

Im Allgemeinen werden die Bleisalze zersetzt durch Eiweiß, Fleischbrühe, Milch, Galle, indem theilweise Desoxidation erfolgt. Doch sind in jedem Verhältnisse noch die Hydrosulfuren im Stande, gefärbte Niederschläge herbeizuführen. Gallert verhält sich passiv.

§. 210.

Unter den vegetabilischen Stoffen wirken zersetzend die mit Gerbestoff und Gallussäure versehenen. So auch die verschiedenen Rothweine, wenn sie namentlich mit dem salpeter- und salzsauren Bleisalze zusammengeschmolzen werden. Das saure weinsteinsaure Kali ist hier hauptsächlich als wirkende Ursache anzusehen, indem weinsteinsaures Bleioxid mit Farbestoff gefällt wird. Schleimigte Vegetabilien, außer einer Abtheilung, wohin der Quittenschleim gehört, ferner die gewöhnlichen Küchengewächse (als Abkochungen) bewirken in der Regel auf Bleisalze

keine solche Veränderung, daß nicht die oben verzeichneten Reagentien wirksam bleiben sollten, wenn auch oft die Niederschläge durch den Farbestoff der Pflanzen etwas variirend erscheinen.

§. 211.

Brechweinstein zersetzt die Bleisalze, indem sich weinsteinsaures Bleioxid und Spießglanzoxid zugleich abscheiden. Hier erzeugen dann die Hydrosulfuren mehr pomeranzenfarbene Niederschläge, worauf man daher besonders sein Augenmerk richten muß. Die Maßregeln, bei einer etwanigen Untersuchung dieser Art, sind weiter unten gegeben.

§. 212.

Eine ganz eigenthümliche Kraft übt die thierische Kohle auf das essigsaure Bleioxid aus, so daß man sich auch im gewöhnlichen Leben Nutzen davon versprechen kann. Trommsdorf [1]) hatte schon gezeigt, daß eine Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung von essigsaurem Kali mit Hülfe von Kohlenpulver Statt finden könne, und auch Buchner erinnert sich schon eines ähnlichen Verfahrens mit Kohle, hinsichtlich des Bleisalzes im Trommsdorfschen Laboratorio 1805 angestellt. van Dyck [2]) in Utrecht berührt diesen Gegenstand aufs Neue, indem er und Bergoma fanden, daß Regenwasser, welches Antheile von saurem kohlensaurem Bleioxide enthielt, durch bloßes Filtriren über thierische Kohle davon befreiet werden kann. In verschiedenen holländischen Städten sind nämlich die Häuser theilweise mit solchen Platten bedeckt, und auch schon Drissen in seiner „Dissertatio de acidi muriatici prae-

---

1) Trommsdorf's Journal. Bd. 10. St. 1. S. 135.
2) Buchner's und Kastner's Repertorium. 17 Bd. 2 Hft. S. 227.

sentia in aëre atmosphaerico" bemerkt, daß auf solche Weise oft salzsaures Blei erzeugt würde. van Dyck verfolgte den Gegenstand, und fand jene Kraft der Kohle auch mit dem essigsauren Blei bestätiget. Ich habe die Versuche umständlich nachgearbeitet und die Beobachtung gemacht, daß die vegetabilische Kohle nicht im Stande ist, das Bleisalz zu zersetzen, übrigens dieses allerdings bei gewissen Verhältnissen die thierische Kohle bewirkt. Es finden hierbei einige interessante chemische Erscheinungen Statt. So bemerkte ich, daß wenn 1 Theil des essigsauren Bleioxides in 128 Theilen Wasser gelöst und mit 12 Theilen thierischer Kohle vermengt wird, die Flüssigkeit nach 12stündiger kalter Digestion, unter oftmaligem Umrühren und nachherigem Filtriren, mit der bekannten Reagention nicht mehr auf Bleigehalt hindeutet. Man sollte nun den Schluß fassen, daß vielleicht der Kalk in der Kohle eine Verbindung mit der Essigsäure, und die Kohle- oder Phosphorsäure dagegen mit dem Bleioxide eingegangen sey. In allen Fällen gaben mir jedoch die filtrirten Flüssigkeiten, mittelst oxalsaurer Verbindungen, nicht das gehofte Resultat. Der Rückstand, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und dann auf Blei geprüft, ließ dieses letztere bald erkennen.

Auch die Verbindung mit andern, jedoch das Bleisalz nicht zersetzenden Salzen, habe ich verschiedene Versuche unternommen und die bemerkte Erscheinung bestätigt gefunden. Es ist nicht in Abrede zu stellen, daß die thierische Kohle in toxicologisch-chemischer Beziehung überaus großen Nutzen stiften kann.

§. 213.

Die Vergiftung des Weins mit Bleitheilen findet man jetzt selten oder gar nicht mehr. Es war dieses in frühern Zeiten hauptsächlich mit den süßen Weinen der Fall, welche nicht obwohl mit gewissen Bleisalzen, sondern mehr mit metallischem

Blei in Berührung gesetzt wurden, wenn sie vielleicht einen Stich ins Saure erhalten hatten. Das essigsaure Blei an und für sich hinzugesetzt, bewirkt leicht Trübung, da man nicht sogleich ein regelmäßiges Verhältniß beobachten, und zudem auch dadurch die freie Säure nicht neutralisirt wird. Bleioxide würden eher die Betrügerei begünstigen.

Eine solche Verfälschung ist übrigens leicht durch die Anwendung der Prüfungsmittel zu entdecken, wobei man die Niederschläge den Reductionsversuchen vor dem Löthrohe unterwirft.

§. 214.

Da das Blei so sehr leicht unter Einwirkung der feuchten Atmosphäre oxidirt wird, so ersehen wir die Ursache, weshalb Drissen, van Dyck und Andere darauf aufmerksam wurden, ob nicht das von den Bleidächern herabgeträufelte Regenwasser Antheile von jenem Metalle enthalten könnte.

Uebrigens war diese Thatsache schon den ältern Schriftstellern bekannt, und namentlich Bleikoliken von Nicander, Dioscorides, Actius, Scribonius, Largus und Galenus beschrieben.

Die Römer bedienten sich zu ihren Wasserleitungen der bleiernen Röhren. Die Schädlichkeit des Bleies wird schon von Palladius, Augustus und Pharus bemerkt.

Ersterer sagt: plumbicis fistulis aquam ducere quae aquas noxias reddunt. Nam cerussa, plumbo creatur attrito, quae corporibus nocet humanis. — Plinius Nigro plumbo ad fistulas utimur. (Historiae naturalis libr. XXXIV. Cap. XVII.)

Man muß nun auf ein solches Wasser, welches gewöhnlich übersaures kohlensaures Bleioxid enthält, aufmerksam seyn, und kann auch hier durch Reagentien, besonders Hydrosulfuren, die geringsten Antheile vorfinden.

§. 215.

Die Legirungen des Zinns mit Blei verdienen noch einige Berücksichtigung. Das im Handel vorkommende Zinn, selbst als rein verkauftes, zu Geschirr umgeformtes, ist meistens mit Theilen von Blei verunreiniget. Man hatte verschiedene Proben, um die Reinheit des Zinns zu beurtheilen, wie z. B. die Steinprobe, Gußprobe, hydrostatische Probe, welche aber sämmtlich dem Zwecke nicht entsprechend sind, da wenigstens geringe Antheile des Bleies nicht auf solchem Wege angezeigt werden können.

Am sichersten bleibt hier die chemische Analyse, welche stets zum Zwecke führt, und nicht umständlich ist.

Man nehme eine gewisse Quantität des zu untersuchenden Zinns im geraspelten Zustande, und behandle es mit mäßig starker und reiner Salpetersäure so lange in der Wärme, bis das ganze Metall in ein weißes Oxid umgewandelt ist. Man bewahrt die salpetersauren Flüssigkeiten auf, und süßt das zurückbleibende Oxid gut mit reinem Wasser aus. War Blei vorhanden, so wird man dasselbe in der abfiltrirten, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit entdecken, und kann es, nachdem man sich durch die hauptsächlichsten Prüfungsmittel von der Anwesenheit desselben überzeugt hat, nach möglichster Abstumpfung der Flüssigkeit mittelst schwefelsauren Natrons als schwefelsaures Bleioxid fällen.

War Antimon vorhanden, welches die Zinngießer auch wohl zusetzen, so wird das mit Salzsäure behandelte und aufgelöste Metall, mit Wasser vermischt, schon den größten Antheil des Antimonoxides abscheiden, während das salzsaure Zinnoxid als löslich zurückbleibt. Mit absolutem Alkohol verbunden, erzeugen Hydrosulfuren im Ueberschuß sogleich in dem antimonhaltigen salzsauren Zinn pommeranzenfarbige Niederschläge.

§. 216.

Ebell [1]), Westrumb [2]), Hermbstädt und Andere haben schon früher die Schädlichkeit der Bleiglasuren des Töpfergeschirres genugsam dargethan, und namentlich fand Westrumb, daß theils durch Digestion, theils durch Erhitzung verschiedenartiger Getränke, Speisen, Milch u. s. w. mehr oder weniger, (nachdem Säure vorherrschend war), Bleitheile der Glasuren gelöst wurden. Ich [3]) [4]) habe neuerdings den Gegenstand mit verschiedenen Glasuren und durch Einwirkung einer großen Menge verschiedener Substanzen wiederum in Untersuchung gezogen, und gefunden, daß die gute Glasur, d. h. die vollkommene gebrannte, fast immer schützt; dagegen natürlich die schlecht bearbeiteten Geräthschaften die Angriffe nicht abhalten. Es wäre hier zu weitläuftig, die nähern Thatsachen anzugeben, weshalb ich auf die Abhandlungen selbst verweise. An den Küchengeschirren habe ich nach meinen Beobachtungen bemerkt, daß

1) das kohlenstoffsaure Kali, welches oft beim Kochen der Hülsenfrüchte verbraucht wird, um dem manchmal harten Wasser die erdigten Bestandtheile zu nehmen, im Stande ist, die Bleiglasur zu zerstören, und Antheile des Bleies zu lösen, daher den Speisen zu übertragen.
2) Findet dies mit dem salzsauren Natron Statt, wenn es mit Geschirr in Berührung gesetzt wird, welches theilweise seine Glasur eingebüßt hat.

---

1) Ebell, über die Bleiglasur der Töpferwaaren.
2) Kleine physikalische Abhandlungen. 4 Bd. 2 Hft. 1795.
3) Archiv des Apotheker-Vereins. 1 Bd. 1 Hft.
4) Hänle's Magazin. August 1823.

3) Darf endlich die Essigsäure, die saure Milch und die vegetabilischen Säuren, wie Weinstein= Apfel= und Citronsäure nicht vergessen werden, da sie in so manchen Früchten, Gelee's und Speisen vorhanden sind. Man muß in solchem Geschirre hauptsächlich das Erkalten der Speisen vermeiden.

Was den pharmaceutischen Gebrauch anbelangt, so sind solche Gefäße unbedingt zu verwerfen, da meinen Resultaten zufolge die meisten Säuren, Alkalien, selbst Salze, so nachtheilig darauf wirken. Mein Freund Aschoff [1]) fand ebenfalls die Emaille überzogener eiserner Kessel bleihaltig, und warnt vor deren Gebrauch bei pharmaceutischen Operationen.

§. 217.

Die Ausmittelung des Bleies im thierischen Körper oder in der ausgebrochenen Substanz ist durchaus nicht schwierig. Vermuthet man irgend ein Bleioxid, wie Mennige, Silberglätte, kohlensaures Bleioxid, darin, so muß man die Masse mit verdünnter Salpetersäure behandeln, und nun nach fernerer Verdünnung mit Wasser und nach dem Filtriren die bekannten Prüfungsmittel anwenden. Eben dies Verfahren wird beachtet, wenn vermittelst dargereichten Brechweinsteins irgend ein Bleisalz zersetzt worden ist. Essigsaures Bleioxid wird durch Behandlung mit Wasser, Filtration u. s. w. aufgefunden. Hat man die Gedärme und Magenhäute besonders zu untersuchen, so wendet man zuerst die Einäscherungsmethode mit Kali, dann das Sieden des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure, und hierauf die weitere Prüfung, wie die Reduction vor dem Gebläsfeuer, an.

---

1) Archiv des Apotheker=Vereins. Bd. 1. H. 1.

Nachtrag zu der Prüfung auf Arsenik.

§. 218.

Ich habe bereits in dem Vorhergehenden Erwähnung gethan, wie sehr die neuerdings so trefflich ausgeführten Versuche des Herrn Dr. Monheim in Aachen, welche derselbe in seinem Werke: „Medicinisch-chemische Untersuchung einer an drei Personen verwirkten Arsenikvergiftung ꝛc." Cöln und Aachen bei Dumont-Schauberg, öffentlich bekannt macht, uns ansprechen müssen. Während der Ausarbeitung der letztern metallischen Verbindungen erhielt ich dies Werk, und beeile mich, das Weitere meiner Resultate der nachgearbeiteten Versuche in diesem Nachtrage bekannt zu machen.

§. 219.

Dasjenige, was uns, außer den oben verzeichneten Prüfungsmitteln, die theilweise von dem Verfasser auch zur Ausmittelung der arsenigten Säure in Anwendung gesetzt wurden, noch interessiren kann, werden wir specieller verhandeln. Monheim bediente sich bei der Auskochung der Contenta u. s. w. verschiedener Methoden. Einestheils die Salpetersäure mit Kohlenpulver zuerst zuzusetzen, und sodann die Sättigung mit Kali vorzunehmen, wie auch im entgegengesetzten Falle, zuerst das kaustische Kali nebst Kohlenpulver, und sodann die Sättigung mit reiner Salpetersäure nachfolgen zu lassen. Das Verhältniß der Körper zu einander war im Durchschnitt bei 15 Pfunden destillirten Wassers, 4 Unzen reiner, (mäßiger) Salpetersäure, 2 Unzen Kohlenpulvers, oder einer Unze käufli-

schen Kalis bei den thierischen Substanzen, als des Magens, des Eingeweides u. s. w., wie ich bereits ausführlich oben beschrieb.

§. 220.

Monheim ist indessen der Meinung, bei diesem verschiedenartigen Verfahren das erstere zu wählen, indem dadurch der Proceß des Auskochens und Filtrirens weit schneller beendigt wird, als wenn die mit dem Aetzkali zuerst dargestellte seifenähnliche Flüssigkeit späterhin mit Salpetersäure zersetzt werde. Das, was nun bei der frühern Anwendung der Säure besonders zu berücksichtigen ist, bleibt immer der Umstand, daß dieselbe vielleicht eine partielle Oxidation der arsenigten Säure vornehmen könne, (selbst wenn auch Salzsäure nicht vorhanden ist,) und man daher auf die Ausmittelung der Arseniksäure aufmerksam seyn muß.

§. 221.

Bei der Anwendung der Prüfungsmittel geht Monheim die von mir oben genugsam verhandelten durch. Er hat sich des Kalkwassers, hydrothionsauren Gases, des salpetersauren Silbers mit Aetzammoniak, des Ammoniakalkupfers mit Schwefelsäure, als bekanntere bedient. Als weniger bekannt führt er auch die Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxides- und Oxidules auf die gelöste arsenigte Säure an. Letztere Salze benutzt er einestheils als höchst oxidirte dunkelbraune, wäßrige, schwefelsaure Eisenlösung, und anderntheils als frisch bereitete grünlich-wäßrigte, oxidulirte, schwefelsaure Eisenlösung.

§. 222.

Bei Anwendung des hydrothionsauren Gases schlägt er vor, doch den, durch arsenigte Säure erzeugten citronengelben (nicht orangegelben, wie oftmals geschrieben wird) Niederschlag, mit Aetzammoniak im Ueberschuß zu behandeln, da sodann derselbe

als löslich erscheint, und sich durch diesen Umstand von dem geschwefelten Cadmium unterscheidet. Eben so räth er wegen der leichten Löslichkeit des geschwefelten Arseniks in Aetzammoniak an, stets, wenn vielleicht auf verschiedenen Wegen Antheile des letztern in der Flüssigkeit vorhanden seyn sollten, dieselbe mit weniger Essigsäure zu sättigen, und sodann die Neutralisation und Abscheidung herbeizuführen. Ein Zusatz dieser Art ist übrigens nicht zweckwidrig.

§. 223.

Bei Anwendung des Amoniakalsilbersalzes sagt er, daß dieses Reagens allerdings als ein vorzügliches zu betrachten sey. Der erzeugte Silberarsenik ist leicht in Essigsäure lösbar, und unterscheidet sich durch diesen Umstand schon wesentlich vor denen durch etwa vorhandene salzsaure, phosphorsaure und schwefelsaure Salze erzeugten Verbindungen mit dem Silber, die sämmtlich in Essigsäure nicht löslich sind.

Ich habe diese Versuche wiederholt nachgearbeitet und bestätiget gefunden. Man muß jedch möglichst bemüht seyn, eine chemisch-reine Essigsäure anzuwenden, da die geringsten Spuren etwa vorhandener Schwefel- oder schwefeligter Säure, statt des citronengelben Niederschlags, sogleich den Verhältnissen der Verdünnung gemäß, eine opalisirende oder weiße Trübung veranlassen. Uebrigens entspringt die Wichtigkeit dieses Versuchs noch wohl daraus, daß es gewiß nicht selten der Fall ist, in dem Inhalte des Magens die Gegenwart des salzsauren Natrons, als Würzmittel der Speisen, anzunehmen.

Zu berücksichtigen bleibt bei dieser Probe noch der Umstand, wenn vielleicht in einer Flüssigkeit lösliche kohlensaure Erden oder Kalien neben der arsenigten Säure vorhanden wären.

Man muß zuerst zur Sättigung etwas Essigsäure zusetzen, und sodann die Lauge erwärmen, um die etwa noch vorhan-

dene freie Kohlensäure zu entfernen. Hierauf kann das oben erörterte Reagens angewendet werden, da man nun sicher überzeugt ist, daß kein, ebenfalls in Essigsäure lösliches kohlensaures Silberoxid erzeugt wird. Vorsichtig muß bei ähnlichen Vorfällen gehandhabt werden, damit nicht eine Verbindung für die andere angesehen wird.

§. 224.

Monheim ist überzeugt, daß das Kalkwasser bei dem Zusatz zur arsenigten Säure nicht nur allein diese letztere in der Verbindung aufnimmt, sondern der Niederschlag häufig noch mit andern heterogenen Substanzen vermengt ist. Erfahrungen dieser Art habe ich schon früher zu machen Gelegenheit gehabt, aus denen es erhellt, daß der Niederschlag, selbst bei einem vorsichtigen Zusatze des Kalkwassers (siehe oben über arsenigte Säure) zu der Lauge, das Gewicht des erhaltenen Niederschlages nicht mit dem Verhältnisse der arsenigten Säure und des Kalkes, den Proportionsverhältnissen zufolge, correspondirte. Es gehen manche vegetabilische Substanzen u. s. w. die Verbindung mit ein, wie denn auch kohlensaurer Kalk erzeugt werden kann.

Bei der Anwendung des Kalkwassers, zur Fällung der arsenigten Säure zum nachherigen Reductionsprocesse, hat sich Monheim (pag. 61.) des kochenden Kalkwassers bedient, um durch die erhöhete Temperatur weiter die Erzeugung des kohlenstoffsauren Kalkes zu verhindern, und so den Niederschlag (wahrscheinlich) reiner zu erhalten. Zugleich wollen wir hier bemerken, daß er zu 8 Theilen des Kalkniederschlages vier Theile trockener Boraxsäure und 2 Theile Kohlenpulvers wählte, und die Reduction aus einer kleinen, im Schmelztiegel vermittelst des Sandes gelegten Retorte nach bekannten Vorsichtsmaßregeln unternahm.

§. 225.

Zu den Kennzeichen des solchergestalt wieder hergestellten Arsenik-Metall's zählt Monheim:

1) Den früher erwähnten Knoblauchsgeruch, des auf ein heißes Blech geworfenen Metalls.

2) Die Erzeugung des Weißkupfers, wenn das Metall zwischen zwei blanken Kupfermünzen erhitzt wird.

3) Wenn nach Orfila's Vorschrift etwas des Metall's mit schwefelsaurem Ammoniakalkupfer und destillirtem Wasser im Porcellanmörser anhaltend gerieben wird, und nun das bekannte Scheelsche Grün sich bildet.

§. 226.

Es wird von dem Verfasser im Allgemeinen der Einfluß der vegetabilischen Substanzen auf Prüfungsmittel des Arseniks erwähnt, und daß Erscheinungen entstehen könnten, die vielleicht für den ersten Augenblick Gift vermuthen ließen. Ich habe dies nun (was Monheim nicht that) vorzugsweise zu verhandeln gesucht, und will nur als Nachtrag erwähnen, daß Monheim bei dem Zwiebelsafte die vorhandene Phosphor- und phosphorigte Säure als wirkende Ursache betrachtet, die im Stande ist, mancherlei Niederschläge und Verbindungen zu erzeugen. Eben so erwähnt er des grün färbenden Stoffes im ungebrannten Caffee, der im Stande ist, einen grünlichen (ins Gelbe sich neigenden) Niederschlag vermittelst Kali und dem Kupfersalze zu bilden.

§. 227.

Unter den noch neuen Reagentien für arsenigte Säure gedenken wir nur der oben genannten Eisensalze, die ich unter verschiedenartigen Verbindungen, dem Plane dieser Schrift gemäß, anwandte.

Monheim berührt die directe Wirkung auf den gelösten Arsenik.

1) Sagt er, bewirkt das schwefelsaure Eisenoxid, nach vorhergegangener Sättigung mit wenigen Tropfen Aetzammoniaks, einen reichlichen, dunkel orangefarbenen, in Essigsäure unauflöslichen Niederschlag.

Zugleich wird hier die Bemerkung gemacht, daß die arsenikalischen Eisen-Niederschläge in hinzugesetzter Essigsäure unlöslich sind, da im Gegentheil das frisch gefällte Eisenoxid- und Oxidul löslich erscheinen.

2) Wird in verdünnter Arseniklösung durch das schwefelsaure Eisenoxid unter Zusatz des geringen Antheils Ammoniaks (2 Tropfen) ein häufiger, strohgelber, ebenfalls in Essigsäure unlöslicher Niederschlag erzeugt.

§. 228.

Ich habe zuerst das Maximum der Verdünnungen zu erforschen gesucht, unter welchen diese Niederschläge noch sichtbarlich sind. Bei einer 4000fachen Verdünnung der arsenigten Säure bewirkten beide Prüfungsmittel noch sich abscheidende Niederschläge, und bei der 6000fachen die Veränderung der Farbe.

Bei dem Zusatze der Eisensalze muß man möglichst behutsam seyn, und nie versäumen, der arsenigte Säure haltigen Flüssigkeit zuerst das Ammoniak und sodann die Eisensalze zuzusetzen, da sonst im Gegentheil bei dem Hinzufügen des Alkalis zuletzt leicht zum grösten Theile Eisenoxiduloxid abgeschieden wird. Sodann müssen diese Reagentien auch nur bei sehr geringen Portionen nach und nach zugesetzt, wie auch die Flüssigkeit oder der sich ablagernde Niederschlag geprüft werden, ob derselbe sich als in Essigsäure lösliches Oxid des Eisens verhält. In diesem letzten Falle werden die Niederschläge dann mehr oder weniger dunkelbraun (besonders unter Einfluß der atmosphärischen Luft) gefärbt erscheinen.

Ich fand überhaupt, daß namentlich bei dem frisch bereiteten schwefelsauren Eisenoxidul, wenn $\frac{1}{2}$ Gran desselben zu $\frac{1}{4}$ Gran des Arseniks in ℨvi Wassers gelöst, und vor dem Zusatze des Eisensalzes mit 2 Gran flüssigen Aetzammoniak verbunden, der von Monheim erwähnte Niederschlag erzeugt wird, und daß bei dem grösten Zusatze des Eisensalzes sich auf obige Quantität sogleich freies Oxid abscheidet.

Beide Reagentien habe ich in verschiedene Verbindungen der arsenigten Säure mit Pflanzen und thierischen Substanzen geprüft, und hier gefunden, daß:

I. Das schwefelsaure Eisenoxidul.

a) Mit der Zwiebelabkochung und einem geringen Zusatze der arsenigten Säure, einen schmutzig-grünlichen Niederschlag erzeugt.

b) Mit Petersilienabkochung (alle diese Stoffe im frischen Zustande) einen dunkelbräunlichen.

c) Mit Theeaufguß einen schwarz-purpurfarbenen starken flockigten Niederschlag.

d) Mit Kaffee (gebrannten) einen olivenfarbigen.

e) Mit verschiedenen Allium-Abkochungen einen helloliven-farbigen, an der Luft sich ins Orangegelbe neigenden Niederschlag.

f) Mit Osmazom, thierischem Leim, einen Anfangs grüngelblich, an der Luft mehr orange-bräunlich werdenden Niederschlag.

g) Das salzsaure Natron bewirkt an und für sich eine mehr grünliche Färbung des Niederschlags oder des erzeugten arsenigtsauren Eisenoxides.

II. Das schwefelsaure Eisenoxid

unter ähnlichen Verhältnissen mit dem Arsenik.

a) Durch Zwiebelabkochung bräunlich-gelb gefällt werdend.
b) Petersilienabsud einen dunkelbräunlichen Niederschlag.
c) Theeaufguß bräunlich-schwarz gefällt werdend.
d) Caffee desgleichen, lichter.
e) Allium-Absude und
f) Osmazom, thierischer Leim ꝛc. erzeugen bei geringen Zusätzen die strohgelben sich ins Bräunliche neigenden Niederschläge.

§. 229.

Aus diesen Untersuchungen möchte man sich geneigt fühlen, den Schluß zu fassen, daß beide Eisenverbindungen, vielleicht nicht direct als für das Vorhandenseyn der arsenigten Säure entscheidende Reagentien, sondern als bestätigende, auf die Weise wie das Mangankali, zu betrachten sind.

§. 230.

Monheim hat auch mehrere interessante Versuche über die Arseniksäure und ihre salinischen Verbindungen bekannt gemacht. Als zweckmäßige Prüfungsmittel für die arseniksauren Salze, (die er nur im neutralen Zustande annimmt, da nach ihm, wie auch ich oben bemerkte, freie Arseniksäure zu trügerischen Schlüssen Veranlassung geben kann, und daher nur immer im gesättigten Zustande versetzt seyn muß), hat er, außer den bekannten schon verhandelten, noch nachstehende in Vorschlag gebracht.

a) Essigsaures Kobaldoxid. Er bewirkt einen violett-rothen Niederschlag.
b) Essigsaures Nickeloxid einen grünlich-weißen.
c) Essigsaures Uranoxid einen weißen ins Bläuliche spielenden.
d) Essigsaures Bleioxid einen weißen Niederschlag.
e) Essigsaures Zinkoxid einen weißen Niederschlag.
f) Schwefelsaures Kupferoxid einen ins Grünliche spielenden weißen Niederschlag.

§. 231.

Außer mit dem essigsauren Uran, habe ich ebenfalls die Versuche an und für sich nachgearbeitet und zugleich die Grenzen zu bestimmen gesucht, bei welchen, (meistens nach einiger Zeit der Ruhe) sich die verschiedenartigen Niederschläge noch bilden.

1) 1 Theil arseniksaures Natron in 3000 Theilen reinen Wassers gelöst, erzeugte noch mit 1 Theile essigsauren Nickels, einen weißlichen ins Grünliche übergehenden, und in Essigsäure löslichen Niederschlag.

2) 1 Theil des Arseniksalzes in 8000 Theilen Wassers, verursacht fast augenblicklich mit 1 Theile essigsauren Bleies einen weißen Niederschlag; in Salpetersäure lösbar.

3) 1 Theil arseniksaures Natron in 4000 Theilen Wassers gelöst, bildete mit 1 Theil essigsauren Zinkes einen flockigten weißen, in Essigsäure lösbaren Niederschlag.

4) Unter ähnlichen Verhältnissen das schwefelsaure Kupfer einen grünlich-blaß-bläulich pulverartigen Niederschlag; in Essigsäure lösbar.

5) Essigsaurer Kobalt schien mir am geringsten mit, die Reaction zu halten, wenigstens kam nicht einmal bei 2000facher Verdünnung ein Niederschlag zum Vorschein, selbst nach mehrstündigem Stehen. Man hat bei diesem Reagens noch auf den Umstand zu achten, daß das vielleicht stark eingetrocknete Salz weder Ueberschuß an Basis, noch gegentheils freie Essigsäure bekomme, weil im ersten Falle leicht Oxid abgeschieden wird, im letztern die freie Essigsäure lösend wirkt.

§. 232.

Ich habe die Versuche unter verschiedenen Modificationen fortgesetzt und weiter ausgeführt, namentlich fand ich, daß die mehrgedachten Absude von Vegetabilien, wie auch deren Infusio-

nen, eine bedeutende Veränderung bei den Blei-, Zink-, Nickel-, Kobald-, Eisen- und Kupfer-Salzen hervorbrachten, und aus diesem Grunde die von Monheim bemerkten neuen Reagentien mit möglichster Umsicht in Anwendung gesetzt werden müssen, wenn sie nicht zu Irrthümern Veranlassung geben sollen.

Die thierischen Substanzen schienen weniger activ bei dergleichen Fällen zu seyn.

Uebrigens wird es uns erfreulich seyn, jene neuen Prüfungsmittel auf arseniksaure Salze erhalten zu haben, da, wie auch Monheim richtig bemerkt, die früheren, zum Theil ähnliche Reaction auf andere fremdartige salinische Bestandtheile äußern, wohin namentlich die durch salpetersaures Silber, sowohl bei den arsenik- wie bei den chromsauren Salzen erzeugte braune Trübung zu zählen ist; wie auch die ähnliche Farbenveränderung, welche entsteht, wenn arseniksaures Kali mit Ueberschuß der Basis, oder chromsaures Kali mit den Kupfersalzen in Berührung gesetzt wird.

Fernerer Nachtrag zu den Arsenikprüfungen.

Zur Anwendung des Schwefelwasserstoffgases.

Chrustison [1]) hat ebenfalls über die Ausmittelung des Arseniks mehrere Versuche angestellt, sich auf die Anwendung obigen Prüfungsmittels und der Reduction beschränkend. Wenn

---

1) Edinburg medical and surgical Journal of Juny 1824.

nach ihm das Verhältniß des Giftes $\frac{1}{8000}$ Theil ausmacht, so ist der Niederschlag noch immer characteristisch. Ist die Substanz fest, so wird sie mit Wasser einigemal gekocht, und dann der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases überlassen. Hier wird die Vorsicht empfohlen, der Flüssigkeit Essigsäure zuzusetzen, und etwa vorhandenes freies Alkali zu neutralisiren, und gelöste organische Stoffe, durch Säuren gerinnend, abzuscheiden, die Flüssigkeit einige Minuten zu kochen, um noch durch Hülfe der Wärme die gerinnbaren Stoffe zu trennen, die freie Säure zu verflüchtigen, und nun durch die Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoffgas zu leiten, sodann dieselbe zu erhitzen, um den Ueberschuß dieses Prüfungsmittels zu entfernen, und den Niederschlag genauer abzuscheiden. Er wird nun nach bekannter Methode der Reduction unterworfen, wodurch man das Arsenik leicht an seinen Eigenschaften erkennen wird. Dann führt der Verfasser noch den Umstand an, daß das Metall in einem verdeckten Uhrglase, mit schwacher Kupferammoniaklösung übergossen, an der Oberfläche grasgrün gefärbt erscheint.

Zur Anwendung des Kalkwassers.

Hier sind die von Berzelius empfohlenen, und von Schweigger bestätigten Versuche zu berücksichtigen, daß, wenn in einer arsenikalischen Flüssigkeit nach ihm salzsaures oder salpetersaures Ammoniak vorhanden ist, das Kalkwasser keinen Niederschlag erzeugt, und nach Gieseke ebenfalls das essig- und schwefelsaure Ammoniakalsalz. Alle diese Salze lösten den arsenigtsauren Kalk vollkommen auf, und wenn derselbe getrocknet war, unter Einwirkung der Wärme in gegebenen Verhältnissen. Durch kohlen- und phosphorsaures Ammoniak wird ein ähn-

licher Kalkniederschlag erzeugt. Pfaff [1]) fand das Verhalten des arsenikſauren Kalkes hiemit ähnlich.

Auch ich habe mich von der besonderen leichten Lösbarkeit des Niederschlages, namentlich in dem salz- und essigsauren Ammoniak überzeugt. — Mit Vergnügen erwähne ich hier des Herrn Hofschlägers, meines Eleven, welcher sehr thätigen Antheil an meinem Versuche nahm, oder sie mit Geschicklichkeit wiederholte und bestätigte.

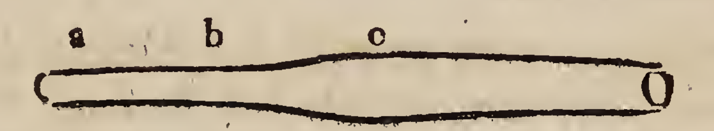
Hinsichtlich meiner vorhin genannten Versuche mittelst mineralischen Chamäleons, und der dabei Statt findenden Erzeugung von arsenikſaurem Manganoxidul, bemerke ich auch, daß Beides (statt 200 Gran ꝛc.) so lange zu einander gemischt werden müsse, bis die Zersetzung erfolgt. Die Reaction jenes Prüfungsmittels ist übrigens ungleich.

---

1) Schweigger's Journal. XIV B. S. 96.

Anhang zur Arsenikvergiftung.

Wir haben hier noch einiges von Berzelius nachzuholen [1]). Dieser macht darauf aufmerksam, möglichst aus den Contentis die sichtbaren Theile des Giftes mechanisch zu trennen, und sie selbst in sehr geringer Größe einer Reduction zu unterwerfen. — Er schlägt vor, sich einer Glasröhe von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{7}$ Zoll Durchmesser an einer Seite zu einer feinen zwei bis drei Zoll langen Spitze auszuziehen, die im Durchschnitt nicht größer als eine Stricknadel ist, und sie am Ende zuzuschmelzen.



Die geringe Menge des Arseniks (vielleicht eben mit den Augen bemerkbar) wird an die Stelle a gelegt, bis zu b mit geglühtem Kohlenpulver überschüttet und die Röhre selbst in horizontaler Lage der Flamme einer Weingeistlampe so ausgesetzt, daß a außerhalb derselben befindlich ist. War der Theil b ins Glühen gebracht, so leite man die Flamme auch nach a, wobei die arsenigte Säure in Dampf verwandelt und nun durch die Kohle reducirt wird. Der Arsenik wird sich in c verdichten, und kann nun auf bekannte Weise näher erforscht werden.

Sodann gedenkt Berzelius des Falls, wo Arsenik gelöst vorkommt: in welchem man nämlich die Contenta mit kaustischem Kali und dann mit Salzsäure und hinlänglichem Wasser behandelt, die filtrirte Solution abdunstet, sie abermals filtrirt,

---

1) Poggendorf's Annalen. B. 6. S. 71. Berzelius Jahresbericht. 1826.

und nun einen Strom Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Man enget die Flüssigkeit etwas ein und filtrirt sie vom Niederschlag ab. Wird die Flüssigkeit gelb, so darf dieses nicht der Gegenwart arsenigter Säure gerade zu, sondern kann auch thierischen Stoffen zugeschrieben werden; wegen Einwirkung der Salpetersäure auf letztere nämlich. Ist der Niederschlag so gering, daß er nicht von dem Filter getrennt werden kann, so wird er mit Aetzammoniak aufgelöst, und die Flüssigkeit in einem Uhrglase verdunstet, worauf das Zurückbleibende auf zweierlei Art oxidirt werden kann. Man behandelt es

1) Entweder mit Königswasser, bis der Arsenik in Säure verwandelt wird, trennt die Flüssigkeit vom Schwefel, trocknet sie bei gelinder Wärme ein, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf, und gießt nun Kalkwasser im Ueberschuß hinzu; oder

2) Zweckmäßiger, man vermischt das Schwefelarsenik mit reinem Salpeter, und verpufft das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre. Die Masse wird in überschüssigem Kalkwasser gelöst. Der arseniksaure Kalk setzt sich schneller ab, wenn die Flüssigkeit gekocht wird, wodurch er schwerer und leicht auswaschbar wird. Der Niederschlag wird nun nach bekannter Methode in einer ähnlichen Röhre, wie oben, mit Kohlenpulver vermengt und der Reduction unterworfen u. s. w.

Man kann hier die geringste Menge Arseniks entdecken, da das reducirte Metall nur auf einer kleinen Glasfläche vertheilt erscheint.

Wenn die untersuchte saure Flüssigkeit, vorher mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, keinen Niederschlag giebt, so kann sie Arseniksäure enthalten; sie wird sodann mit Ammoniak gesättigt und mit Hydrothionammoniak zersetzt, wovon die Arseniksäure zu Schwefelarsenik reducirt wird. Nachdem die Flüssigkeit etwas erwärmt worden, wird Salzsäure in Ueberschuß zugesetzt, wodurch Schwefelarsenik, mit Schwefel vermengt, niederfällt; und dann mit der eben beschriebenen Behandlung fortgefahren.

Berzelius berührt ferner den Umstand, daß wenn vielleicht Schwefelsäure zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt werden sollte, man dann eine Einwirkung von Arsenikwasserstoffgas zu befürchten habe, wenn die Schwefelsäure aus Schwefelkies und dessen Schwefel bereitet wurde, der oftmals Arsenik beigemengt enthielt. Man muß dieselbe der Destillation zur Reinigung unterwerfen, oder vorher prüfen.

Ein Gleiches findet auch mit anzuwendender Salzsäure Statt, wenn diese mit einer solchen Schwefelsäure zubereitet worden ist.

Nachtrag zur Quecksilbersublimatprüfung.

Wir haben hier noch die Versuche von Dr. Bostock zu erwähnen, die sich auf die Reaction des Eiweißes und salzsauren Zinnoxiduls beziehen. Er fand, daß: als zu 30 Gran fest coagulirten Albumen ein Tropfen gesättigter Sublimatlösung hinzugesetzt, und das Ganze 48 Stunden mit heißem Wasser digerirt wurde, in der filtrirten Flüssigkeit das Zinnsalz keine Veränderung hervorbrachte, daß sie jedoch Statt fand, als das Reagens auf das coagulirte Albumen selbst getröpfelt wurde.

a) $\frac{1}{20000}$ Gran des Sublimat's, in 100 Gr. Wasser gelöst, durch einen Tropfen des salzsauren Zinnsalzes entdeckt werden könne, und

b) wenn $\frac{1}{100}$ Gran Albumen dem Wasser zugesetzt wird, nur $\frac{1}{10000}$ seines Gewichtes vom Sublimat durch die gewöhnlichen Proben angezeigt werde, wenn er vorher mit Albumen im coagulirten Zustande verbunden worden.

Es wurde eine schwärzliche Färbung herbeigeführt. Man hat daher zu berücksichtigen, daß:

„Wenn vielleicht bei einer Sublimatvergiftung Eiweiß als Gegengift angewandt wurde, und die Contenta, sie seyen ausgebrochen oder aus dem Magen genommen, auf diese Substanz zu untersuchen sind, man, im Fall die Ausscheidung der Basis (des Quecksilberoxids) rein erfolgt war, die abfiltrirte Flüssigkeit nämlich keinen Sublimat andeutet, das Reagens auf den coagulirten Körper selbst anwenden müsse."

Ferner fand der Verfasser, daß die Gegenwart freier Salzsäure (die vielleicht bei solchen Vergiftungen im Magen aus dem Quecksilbersalze sich erzeugen könne) jener Reaction nicht hinderlich sey.

(Siehe Geigers Magazin, XI. 18. Edinburg medical Journal. Jan. 1825.)

Nicolle empfiehlt die Berührungs-Electricität bei solchen Vergiftungsfällen. In einer sublimathaltigen Flüssigkeit wird metallisches Kupfer weiß. Ferner die Bestätigung von Smithsons Versuchen, daß wenn ein Stückchen Gold (ein Ring) schraubenförmig mit Staniol umwickelt wird, und in Flüssigkeiten solcher Art gesenkt wurde, nach einem Zusatze von weniger Salzsäure, die Zersetzung des Sublimats erfolgte, und das Quecksilber sich mit dem Golde verband.

(Siehe noch Journal de Pharmacie, XI. 405. Frorieps Notizen, XII. 144.)

Zur Zink-Ausmittelung.

Wir haben hier noch einige Beobachtungen von Monheim (dessen neuste Brochüre, medizinisch-chemische Untersuchung zweier Zinkvergiftungen) nachzuholen, in welchen wir verschiedenes von Interesse wahrnehmen.

Monheim fand unter andern, daß einige thierische Substanzen, namentlich Galle rc., bedeutend die Reactionen der Prüfungsmittel verhindern und hier manche Niederschläge (so wie auch ich vorhin andeutete), entweder nicht erscheinen, oder Zersetzung erleiden. — Er schlägt daher vor, die im Magen oder den Contentis vorhandene flüssige Substanz, der Behandlung mit Salpetersäure und Kali zu unterwerfen, und sie wiederholt zu filtriren. Die angewendeten Prüfungsmittel auf vorhandenes Zinksalz (hier unreiner weißer Vitriol) sind folgende:

1. Hydrothionsaures Gas erzeugte einen gelblich weißen, durch Ammoniak nicht wieder lösbaren Niederschlag. (Deutet auf Gegenwart des Cadmiums.)

2. Aetzammoniak, einen gelblich weißen.
3. Kohlensaures Kali und Ammoniak, gelblich weiße Niederschläge.
4. Eisenblausaures Kali, einen blauen ins grünliche schielenden Niederschlag.
5. Chromsaures Kali, einen Gelben.
6. Mit Eyweiß, einen häufigen, gelblichweißen Niederschlag.
7. Galläpfeltinktur, milchigte Trübung.
8. Essigsaurer Baryt, einen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (rührt von der Schwefelsäure des Zinksalzes her). Da hier noch immer die thierische Substanz eine reelle Einwirkung der Prüfungsmittel zum Theil verhinderte, so wurde die Masse abgedunstet, hierbei ein galligter Geruch angedeutet und das grünliche Salz im Schmelztiegel geglüht, indem der Verfasser sich vorher überzeugt hatte, daß kein solches Gift vorhanden war, welches durch Einäscherung sich verflüchtigen könnte. So auch das Zinkmetall nicht, da es an Schwefelsäure gebunden und geschwefeltes Zink durch Einwirkung der Kohle (des Thierkörpers rc.) erzeugt worden sey. Der eingeäscherte Rückstand wurde hierauf mit überschüssiger Essigsäure so lange gekocht, als Lösung erfolgte, und nun die Masse nach dem Filtriren, wie oben angeführt, untersucht. Die Niederschläge 2. 3. 6. waren bedeutend weißer ausgefallen, dagegen 4. mehr hellblau. Aus den Untersuchungen ging überhaupt hervor, daß die giftige Substanz aus schwefelsaurem Zinksalze nebst Spuren von Cadmium und Eisen bestehe, und namentlich deutete das stets gelblichere Ansehn des Niederschlages mit dem Schwefelwasserstoffgase, und das Verhalten gegen Aetzam-

moniak, auf die Gegenwart des Cadmiums. — Arsenik zeigte sich nicht. — Uebrigens hätte der Verfasser gewünscht, so viel Zink vorhanden zu haben, um in der Verbindung mit wenigem Oel, Kali und Kupferfeile aus der angekneteten Masse nach dem Glühen ein Messingkorn zu erhalten. Er betrachtet dieses als Corpus delicti.

Nach Monheim besitzen die Zinksalze ebenfalls die Eigenschaft, thierische Organe, so wie die Arsenik und Quecksilbersalze wirken, vor Fäulniß zu schützen. — Uebrigens zeigten sich bei einer zweiten Zinkvergiftung die Verwesungssymptome früher. —

Dann ist auch der Umstand zu berücksichtigen, wie die Zinksalze vorzugsweise ins Blut gehen; man daher hier aufmerksam sein muß und immer das in der Brusthöhle gesammelte Blut zu untersuchen sei. Am deutlichsten bleibt nach dem Kochen, Gerinnen ꝛc. der Niederschlag mit Hydrothionsäure. So auch dringen die Zinksalze für sich zur Gallensubstanz, mit Zurücklassung der andern fremdartigen Metalle.

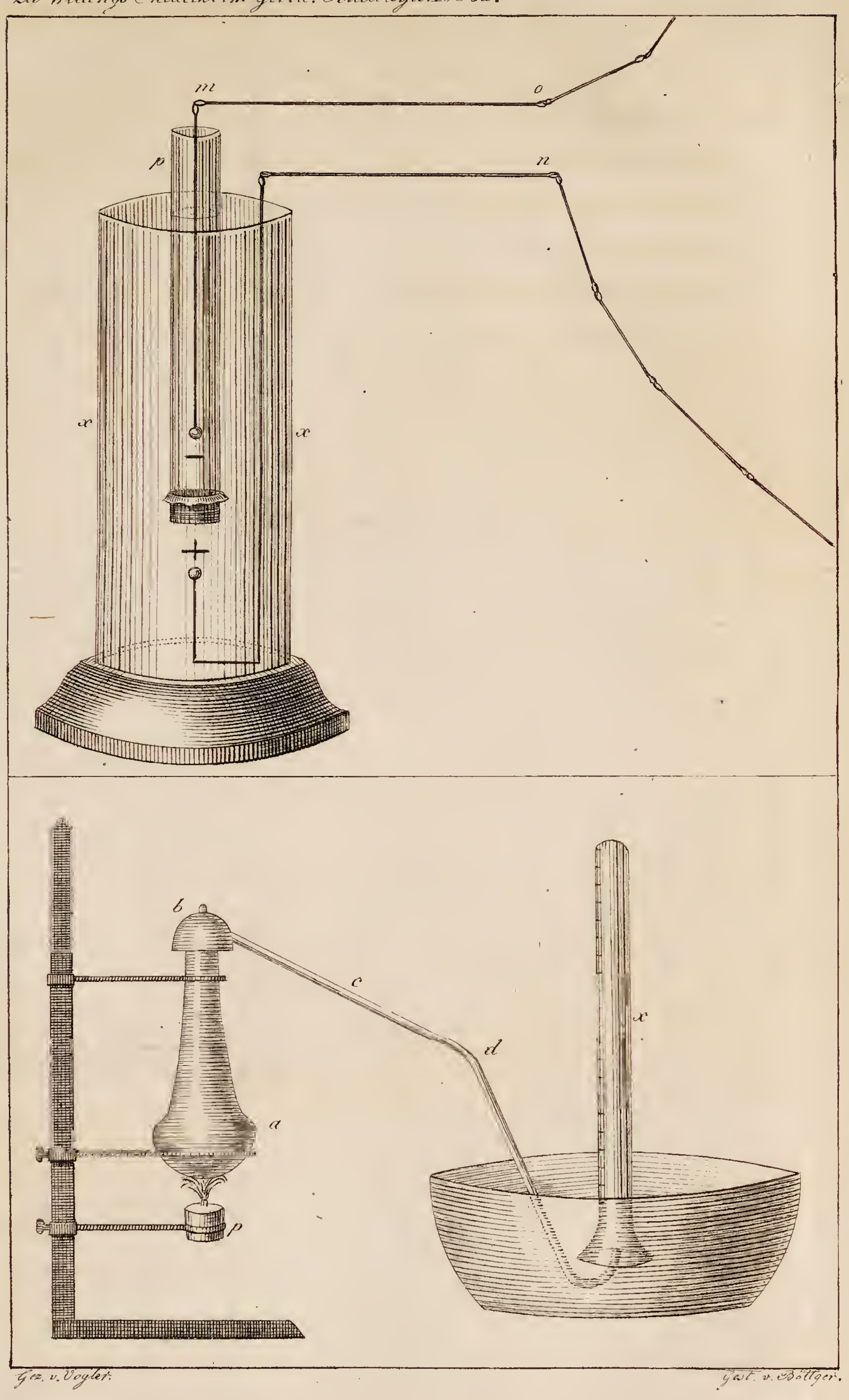
Eine andere Ermittelung der Zinkvergiftung betraf jenes Metall in Verbindung mit Kupfer, wobei hauptsächlich die Umstände zu bemerken sind, daß die verkohlten festen Rückstände mit Salzsäure behandelt und hierauf mit Aetzammoniak im Ueberschuß behandelt wurden, worauf nach oftmaligem Umrütteln ein gelblich weißer Niederschlag sich abschied, der zuerst getrennt und dann die überstehende Flüßigkeit durch das bläuliche Ansehn Kupfertheile verrieth. Diese letztern in zwei Theile geschieden, wurde

a) mit eisenblausaurem Kali versetzt; dieses zeigte sich jedoch erst durch den bekannten rothen Niederschlag,

wirksam, als es vorher mit Essigsäure übersättigt wurde. Salzsäure ist hier zu vermeiden. —

b) Die andere Hälfte der Flüßigkeit mit Essigsäure übersetzt, deutete durch einen damit länger in Berührung gestandenen blanken eisernen Spatel den Kupfergehalt an.

Uebrigens ist zu empfehlen, daß bei Zink und Kupfervergiftungen der vorhandene verkohlte Rückstand, wenn vielleicht vorher mit Essigsäure das Zink weggeschaft wurde, die nachfolgende Auskochung mittelst Salzsäure, im Porcellangefäße Statt finden müsse, da hier erst das Kupfer vollkommen aufgenommen wird, und nun weiter (wie bekannt) zu entdecken ist.



Gez. v. Vogler. Gest. v. Böttger.

I. Tabelle.

Prüfungsmittel.	Arsenigte Säure.	Brechweinstein.	Quecksilbersublimat.	Zwiebelabkochung. (ʒii mit ℥viii.)	Petersilienabkochung (ʒii mit ℥viii.)	Hauslauch- und Knoblauchabkochung (ʒii mit ℥viii.)	Arsenigte Säure mit Zwiebeln.	Arsenigte Säure mit Petersilie.	Arsenigte Säure mit Hauslauch und Knoblauch.	Brechweinstein mit Petersilie.	Brechweinstein mit Zwiebeln.	Brechweinstein mit Hauslauch und Knoblauch.
Cuprum sulphurico ammoniatum.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Hellbläulicher Niederschlag.	Bläulich-weißer Niederschlag.	Lauchgrüne Färbung.	Gelbgrünliche Färbung.	Bei größerem Zusatze erscheint ein gelbgrünlicher voluminöser Niederschlag.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Gelbgrünlicher Niederschlag.	Hellbläulicher Niederschlag, etwas ins Grünliche.	Gelbgrünlicher Niederschlag.
Ammonium hydrosulphuratum.	Gelber Niederschlag.	Orangenfarbener Niederschlag.	Je nach der Verdünnung und Ueberschuß des Amm. hydros. pomeranzengelb, ins Schwärzliche.	Ohne Veränderung.	Unverändert.	Unverändert.	Citronengelblicher Niederschlag.	Citronengelblicher Niederschlag (mehr gelb.)	Citronengelblicher Niederschlag (mehr gelb.)	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.
Aqua calcariae ustae.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Gelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Gelblichweißer Niederschlag.	Weingelblicher Niederschlag.	Weißgelblicher Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag (gelblich.)	Gelblichweißer Niederschlag.
Chamaeleon minerale.	Bräunlicher Niederschlag (später.)	Bräunlicher Niederschlag.	Violette Färbung (rasch.)	Braune Färbung.	Baldige braune Färbung.	Eine spät erfolgende bräunliche Färbung.	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Bräunliche Färbung, später Niederschlag.	Bräunlicher Niederschlag.	Bräunliche Färbung.
Argentum nitricum ammoniatum.	Citronengelber Niederschlag.	Weiß-gelblicher Niederschlag.	Weißer flockiger Niederschlag.	Gelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Gelbliche Färbung.	Citronengelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Weißer ins Gelbliche übergehender Niederschlag.	Weißer Niederschlag, rasch ins Gelbliche übergehend.	Weißer ins Gelbliche übergehenden Niederschlag.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum.	Weißliche Trübung.	Häufiger weißen Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer schleimigten Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißlicher Niederschlag.	Weißer ins Gelbliche übergehender Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.	Körnigweißer Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.

II. Tabelle.

Prüfungsmittel.	Sublimat mit Zwiebel.	Sublimat mit Petersilie.	Sublimat mit Knoblauch.	Fleischbrühe.	Arsenigte Säure mit Fleischbrühe.	Abkochung von gebranntem Caffee.	Theeaufguß (nicht concentrirt.)	Arsenigte Säure mit Theeaufguß.	Arsenigte Säure mit Abkochung von gebranntem Caffee	Arsenigte Säure und Gallerte.	Abkochung von gebranntem Caffee mit Sublimat.	Abkochung von gebranntem Caffee mit Brechweinstein.
Cuprum sulphurico-ammoniatum.	Bläulichweißer Niederschlag.	Mehr ins Grünliche übergehender Niederschlag.	Mehr ins Grünliche übergehender Niederschlag.	Bläuliche Färbung.	Der zeisiggrüne Niederschlag nicht rein, erst nach einiger Zeit kommend.	Grünliche Färbung.	Bräunliche Färbung.	Violettröthlicher Niederschlag.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Im prädominirenden Zustande der Gallerte ist der Niederschlag bläulich.	Schmutzigbläulicher Niederschlag.	Schmutzigbräunlicher Niederschlag.
Ammonium hydrosulphuratum.	Wie mit dem Sublimate.	Etwas mehr grünlich wie beim Sublimate.	Ehe die schwärzliche Färbung kommt, mehr grünlich.	Unverändert.	Citronengelber Niederschlag.	Unverändert.	Unverändert.	Goldgelber Niederschlag.	Hellgelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Zuerst ein mehr gelblicher, dann schwarzer Niederschlag.	Dunkelpommeranzenfarbener Niederschlag.
Aqua calcariae ustae.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Pommeranzenfarbener Niederschlag.	Unverändert.	Weißer Niederschlag.	Unverändert.	Braune Färbung.	Bräunlichweißer Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.	Der weiße Niederschlag erscheint später wie gewöhnlich.	Bräunlicher Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.
Chamaeleon minerale.	Violette Färbung.	Violette Färbung.	Violette Färbung.	Bräunliche Färbung.	Bräunliche Färbung.	Bräunliche Färbung (vom grünen aus.)	Sehr braune Färbung.	Bräunliche Färbung und später Niederschlag.	Braune Färbung.	Bräunliche Färbung.	Braune Färbung.	Bräunlicher Niederschlag.
Argentum nitricum ammoniatum.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Unverändert.	Citronengelber Niederschlag.	Bräunliche Färbung.	Schwärzlichbrauner Niederschlag.	Braunes Präcipitat.	Bräunlichgelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Bräunlichweißer Niederschlag.	Bräunlichgelber Niederschlag.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag (schmutzig.)	Weißer Niederschlag (schmutzig.)		Weißlichschmutzige Trübung.	Bräunliche flockige Absonderung.	Wenn der Thee mit gemeinem Wasser behandelt ist, ein gelblichweißen Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.	Bräunlichflockigte Absonderung.	Unverändert.		Schmutzigweißer Niederschlag.



Uebersicht
der
wichtigsten Erfahrungen
im
Felde der Toxicologie

besonders der chemisch-gerichtlichen Untersuchungen

durch eine große Reihe eigener Beobachtungen, über den Einfluß vegetabilischer und thierischer Substanzen auf metallische Gifte, bereichert.

Herausgegeben

von

Dr. Ernst Witting,

Apotheker in Höxter, Mit-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins, der pharmaceutischen Gesellschaft zu St. Petersburg, wie auch der Societät für medicinische Chemie in Paris, und mehrerer andern naturwissenschaftlichen Vereine Correspondenten und Ehrenmitgliede.

Zweiter Band.

Mit einem Kupfer.

Hannover, 1830.

Im Verlage der Hahn'schen Hof-Buchhandlung.

Vorrede.

Die Hoffnung, daß das Erscheinen des ersten Bandes meiner „Entdeckungen im Gebiete der Toxicologie" vielleicht Veranlassung gegeben haben mag, bei meinen gütigen Lesern den Wunsch zu erwecken, daß ich die Fortsetzung meiner Arbeiten fernerhin bewerkstelligen möge, führten mich dazu, den vorgesetzten Plan zu verfolgen und diese Resultate den früheren anzureihen.

Bei Ansicht dieser Zusammenstellungen wird man ersehen, daß ich hier einen großen Theil solcher Materialien erwählte, deren sichere Entdeckung bei möglichen Vergiftungsfällen noch theilweise als problematisch, andern Theils als wenig der Praxis angehörig, zu betrachten sind.

Zu diesen zähle ich namentlich die phytochemischen Körper, die neu entdeckten Alkaloide und Säuren eigenthümlicher Art. — Unter ihnen sind nur wenige, wenn wir die Schriften über Toxicologie nachlesen, von denen zu sagen ist, daß sie auf sichere Weise nach dem Tode des Individuums, aufgefunden werden könnten, und wohin man z. B. die Blausäurehaltigen Verbindungen, Mekonsäure, Morphium rc. als mehr eigenthümlicher Reaction, zählen dürfte. Aber auch hier können leicht Irr=

thümer obwalten, wie die criminelle Untersuchung gegen Castainge, der vielleicht ein Opfer zu voreiliger Beurtheilung wurde, ergiebt. Wir fanden hier die ersten Chemiker Frankreichs so verschiedener Meinung; auch ist gewiß, daß bei der Vergiftung mit Körpern des Pflanzenreiches, meistens nur die allgemeine Erkennung, ob ein narkotisches, scharfes, 2c. Gift die causa efficiens sey, mehr von Seiten des Arztes als des Chemikers ausgehen muß, zumal da gerade diese Abtheilung der, für den thierischen Organismus schädlichen Stoffe, so sehr bei der Einwirkung auf jenem, der Veränderung in ihren chemischen Eigenschaften unterworfen ist.

Ob ich bei dieser vorgefaßten Meinung etwas Vollkommenes geliefert habe, daran zweifle ich, — doch als ein practischer Beitrag zur nähern Erkenntniß jener Stoffe, möchten vielleicht meine Arbeiten betrachtet werden können. —

Ich habe mich in diesem Bande kürzer als im vorigen zu fassen gesucht, und mein Augenmerk vorzugsweise nur auf die „Reaction" gerichtet, und dagegen Verbindungen ausgeschlossen, die weniger der gerichtlichen Medicin verwandt sind.

Den Anfang habe ich mit den bekannten Alkalien unternommen, habe sodann die Säuren verhandelt, und hiernach die weniger bekannten Körper. Man wird auch hier ersehen, wie ich die schon bekannten Erscheinungen gegenseitiger Reaction dahin ausgedehnt habe, ob und

wie dieselben sich bei dem Gemenge verschiedener heterogener Körper getreu bleiben.

Das spätere Erscheinen dieses zweiten Bandes hängt von verschiedenen Umständen ab; hauptsächlich aber war es mir angenehm, bei meinem Aufenthalte in Berlin 1828 — 1829 noch Gelegenheit gefunden zu haben, Manches zu vervollkommnen, und sodann die Arbeiten bewährter Naturforscher und Chemiker, wie eines H. Rose, Mitscherlich, Link, Hermbstädt, Wittstock, durch welche ich so vielfach Belehrung genoß, benutzen zu können*) Ich mache deshalb hier darauf aufmerksam, daß ich, außer meinen Ausarbeitungen, die mündlichen Vorträge jener Gelehrten betreffend, noch die später erschienenen Arbeiten derselben, namentlich das „Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose 1829." benutzt habe. — Wir finden in diesem klassischen Werke alle Haupt-Gegenstände der Chemie aufgeführt, und besonders von Wichtigkeit sind die Löthrohrversuche, die auch ich bei vorliegenden Untersuchungen näher berücksichtiget habe, wobei ich noch zum Voraus bemerke, daß ich, um oft wiederkehrende Citate zu vermeiden, im Laufe der Verhandlungen anführte „nach Rose" wenn hin und wieder auch die Entdeckung einem andern Chemiker (wie Berzelius, Fuchs, bei einigen Löthrohrversuchen) zu-

*) Ebenso verdanke ich Herrn Med. R. Staberoh manche belehrende Mittheilung.

geschrieben werden dürfte. — Der mit dem Löthrohre einigermaßen vertraute Chemiker, vermag schon dadurch die bekannteren fixen Alkalien und Erden zu unterscheiden, deren Entdeckungen nicht selten sonst mit Schwierigkeiten verknüpft sind. Zugleich will ich bemerken, daß ich hier hauptsächlich nur der ersten Abtheilung jenes Werkes, oder der qualitativen Untersuchung gefolgt bin, da bei Substanzen dieser Art, das quantitative Verhältniß auszumitteln, weniger erforderlich seyn dürfte.

Unter den neu erschienenen Handbüchern der Toxicologie, besonders in arzneiwissenschaftlicher Beziehung abgefaßt, mache ich noch auf die von Seemann und Karls, Berlin 1829 und von Marx aufmerksam.

Diese Erstere liefert, außer der gedrängten Uebersetzung der neuesten Auflage der traité des poisons von Orfila, manche eigenthümliche Beobachtungen über die Wirkung auf den Organismus.

Links „Elementa philosophiae botanicae" will ich hier ferner erwähnen. Wir finden in diesem Werke gewiß sehr scharfsinnige Beobachtungen und Hindeutungen über die Entstehung mancher Pflanzenstoffe und ihrer medicinischen Kräfte, die besonders demjenigen, der sich mit dem Studium der höhern Botanik beschäftigt, von Interesse seyn müssen. Eben so liefern uns Rungens Arbeiten im Gebiete der Pflanzenchemie wohl zu berücksichtigende Resultate.

Dann bemerke ich noch, daß ich in dieser Ausar-

beitung noch manche ältere Benennungen, als — hydrojodsaure, salzsaure Verbindungen ꝛc. (statt Jod-Chlor-Metalle) — desfalls beibehielt, da diese Namen manchem der Herrn Aertzte bekannter seyn dürften.

Dů Menil's Handbuch der analytischen Chemie liefert zur Ausmittelung unorganischer Substanzen und ihrer Reactionen verschiedene interessante Beobachtungen.

Berlin im März 1830.

Witting.

I. Die Alkalien.

§. 1.

Obgleich die Alkalien, welche sich durch besondere Eigenschaften im Allgemeinen so sehr von andern Körpern unterscheiden, und wohin namentlich die Reaction, Geschmack, die Zersetzung der metallischen und erdigen Salze rc. gehören, wohl selten einen Gegenstand der gerichtlich-chemischen Untersuchungen abgeben, so habe ich doch dieselben in so weit verhandelt, als sie untereinander verschieden und einzeln zu erkennen sind.

§. 2.

Das reine Kali (Aetzkali, Kali causticum) wollen wir demnächst zuerst betrachten und die bekannten chemischen Eigenschaften [1]) nur in so weit berühren, als dieselben bei der Ausmittelung von Nutzen seyn können, — und namentlich die Verbindung mit anderen heterogenen Substanzen, die es vielleicht verschiedentlich, ihrer ursprünglichen Natur nach, zu verändern im Stande sind.

§. 3.

Orfila führt ein Verhalten dieser Art in mehrfacher Beziehung an. Unter einigen allgemeinen Kennzeichen des Kalis, in Vergleichung mit Baryt, Strantit und Kalk, citirt er den Umstand, daß die Kohlensäure in Letzteren Trübungen verur-

---

1) Z. B. die den Kalien im Allgemeinen zugehörige eigenthümliche Reaction, Geschmack rc. nicht berücksichtigend.

sache, und schwerlösliche kohlensaure Verbindungen bilde, dagegen beim Kali diese nicht erfolgen (Natron und Ammoniak bleiben unberücksichtiget). So auch wird die eigenthümliche Bildung der Salze von Seiten der Mineralsäuren angeführt, namentlich eine Eigenschaft, daß concentrirte Lösungen des schwefelsauren Kalis und einfachen schwefelsauren Alauns, bei geringer Menge Wasser, Kristalle absondern, die als ein dreifaches Salz zu betrachten sind, und außerdem nicht durch das Natron erzeugt werden.

Außer der Reaction des Kalis mit Chlorplatin, wobei das bekannte dreifache Salz erzeugt wird, führt Orfila noch die des salpetersauren Silbersalzes an, wobei ein schwärzlicher Niederschlag (abgeschiedenes Silberoxid) abgeschieden wird, in zugesetzter Salpetersäure wiederum lösbar. — Doch würden solche Reactionen, wie die letztern, immer unsicher seyn, da die Eigenschaft auch andern Kalien zugehörig ist.

§. 4.

Nach Orfila bewirkten Theeaufguß, mehrere thierische Stoffe, als Eiweiß, Gallerte, Milch, Galle, Blut, keine sichtbaren Veränderungen mit dem Kali. — Das Verhalten des rothen Weins gegen dasselbe ist übrigens zu bemerken, da einige Tropfen eine Veränderung der Farbe ins Grüne hervorbringen.

Nach meinen Beobachtungen ist diese Färbung wiederum ihrem natürlichen Zustande durch den Zusatz weniger Säure nahe zu bringen, und zwar bei dem Farbestoffe aller adstringirenden Weine.

§. 5.

Das Verhalten der Kali-Lösung zu den oft erwähnten vegetabilischen Absuden [1]), findet nach meinen Beobachtungen da-

1) Siehe ersten Band.

hin statt, daß dieselben sämmtlich mehr oder minder ihre Farbe verändern; ich untersuchte jenes zugleich mit demjenigen der Platinlösung als zweckmäßiges Reagens für die Kali-Verbindungen.

Zu diesem Behufe wurde ein Theil trockenes reines Kali mit 64 Theilen Wasser gelöst, nun in verschiedene Gläser vertheilt, und so viel der Abkochung der verschiedenen Küchengewächse ꝛc. hinzugefügt, daß der Grad der Verdünnung von 1: 128 Theilen der Flüssigkeit gleich kam. Jene Absude waren nach der im ersten Bande angeführten Vorschrift zubereitet.

Das Verhältniß des Kalis zu dem obengenannten Antheile der Flüssigkeit hatte ich deshalb gewählt, weil mir mehrere Beobachtungen das Resultat lieferten, wie hier bei diesem Grade der Verdünnung noch eine sichtbare Reaction des Chlorplatins auf das Kali statt fand. Obgleich der bekannte citronengelbe körnigte Niederschlag des dreifachen Salzes nicht gleich oder nach einigen Stunden sich erzeugte, so fand dies sichtbarlich nach Verlauf von 12 Stunden statt, und es vermehrte sich derselbe um so mehr, als die Flüssigkeit einer weitern Abdunstung und dem Erkalten ausgesetzt wurde. Das Verhalten überhaupt war Nachstehendes:

1) Der obigen Lösung des Kalis, ein Theil Rothwein hinzugefügt, bewirkte anfangs eine grünliche Färbung; ein etwas größerer Zusatz des Kalis veränderte dieselbe mehr ins Bräunliche. Einige Tropfen Platinlösung erzeugten nach 12 Stunden einen sichtbaren Niederschlag.
2) Zwiebelabkochung bekam momentan eine grünlich-gelbe Färbung; Platinlösung bewirkte nach eben genannter Zeit einen mehr fleckigten Niederschlag.
3) Petersilien- und Knoblauch-Abkochung wurden hellgrün durch die Kalilösung gefärbt; Platinlösung wie gewöhnlich.

4) Theeinfusum wurde durch die Kalilösung momentan braun ins Dunkle gefärbt, wobei Platinlösung die Farbe sehr erhöhte. Der Niederschlag war mehr dunkler.

5) Kaffeeabsud (des ungebrannten) wurde durch Kali schön grün gefärbt; Platinlösung veränderte ihn sodann ins Braune, wobei der Niederschlag wie gewöhnlich erschien.

6) Eiweiß zeigte einige interessante Erscheinungen. Für sich blieb es in der Kalilösung unverändert; sobald einige Tropfen des Platinsalzes zugesetzt waren, erschien ein gelber Niederschlag in Streifen, der jedoch beim Umrühren in der bemerkten Menge-Flüssigkeit wiederum verschwand.

Wurde diese Flüssigkeit weiter verdunstet, so schied sich jedoch zuletzt ein Antheil des gelöst gebliebenen Salzes mit Eiweiß wiederum aus.

7) Der Zusatz von Fleischbrühe zu der Kalilösung, bei ebengenannten Verhältnissen, ließ nach Verlauf von 24 Stunden erst einen körnigten Niederschlag absetzen.

8) Galle zeigte auch keine bemerkbare Veränderung des Niederschlages oder entgegengesetzte Reaction.

§. 6.

Aus den hier citirten Beobachtungen können wir daher füglich die Bemerkung entlehnen, daß jene fremdartigen Substanzen der Reaction des Chlorplatins nicht geradezu hinderlich sind, sondern namentlich bei stärkerer Verdunstung, wie ich erfuhr, stets der verlangte Niederschlag um desto rascher und sicherer sich abscheidet. — Ein größeres Verhältniß des Wassers macht ihn natürlich löslicher; es ist daher [1]) zweckmäßig, wenn Untersuchungen eines trocknen Kalisalzes statt finden, dessen Lös-

---

1) Vergleiche Rose Handbuch S. 13.

lichkeit im Weingeiste zu erforschen, da hier schneller ein Niederschlag mit Platinchlorid entsteht. Der Niederschlag ist in hinzugesetzter freier Säure nicht löslich.

Das kohlensaure Kali habe ich ebenfalls unter ähnlichen Verhältnissen der Prüfung unterworfen, und dessen Wirkung mit dem Aetzkali übereinstimmend gefunden. — Bei gerichtlichen Fällen können wir wohl annehmen, daß das Aetzkali sehr bald seinen Zustand ändert, und nach dem Tode des Individuums in Kohlenstoff gesäuerten übergeht. Man hat sodann darauf zu achten, die Flüssigkeit des Magens oder der ausgekochten Contenta möglichst stark zu verdunsten und zu filtriren, ehe die Platinlösung angewandt wird.

§. 7.

Das, was mir in dieser Beziehung noch von einigem Interesse erschien, ist der von Prout[1]) angeführte Umstand, daß der saure Saft des Magens, welcher während des Verdauungsprocesses erzeugt wird, eine gewisse Menge freier Salzsäure enthalte, die nach jenem verschiedentlich in ihrem quantitativen Verhältnisse ist.

Diese freie Säure kann nun vielleicht mit einem Antheil Kali in Verbindung gesetzt, und so Chlorkalium erzeugt werden. Ich habe dieses letztere desgleichen unter obigen Verhältnissen für sich geprüft, und hier als Hauptresultate gefunden, daß:

1) das Chlorkalium bei einer Verdünnung von 128. des Wassers nach Verlauf von 24 Stunden mit der Platinlösung, noch einen Niederschlag oben genannter Art erzeugt;

---

1) Annal's of philosophy. Aug. 1824. p. 117. und Berzelius Jahresbericht. 1826. S. 268.

2) die genannten thierischen und vegetabilischen Stoffe der mehrerwähnten Reaction nicht hinderlich erschienen, — jedoch im Durchschnitt bei ihnen der gelbe Niederschlag immer später erfolgt.

Uebrigens ist der Umstand zu berücksichtigen, daß wohl bei theilweiser Zerrüttung des Organismus, erregt durch das Kali, stets eine größere Menge des Letzteren, im Verhältniß des mit Chlorwasserstoffsäure verbundenen, als im freien Zustande befindlich (oder kohlenstoffgesäuerten), angenommen werden dürfte. Man muß sodann, ehe zur Prüfung geschritten wird, dasselbe neutralisiren.

Auf eben diese Weise verhielt sich das essigsaure Kali. Auch dies Salz (jedoch in einem concentrirten Verhältnisse) zeigte stets unter allen genannten Umständen mit der Platinlösung „sichere Reaction." Nur empfehle ich hier noch die längere Einwirkung der Letzteren. Ich bemerke dies hauptsächlich, da Orfila den Weinessig als Gegenmittel in Vorschlag bringt.

§. 8.

Außer den angezeigten Mitteln zur Entdeckung des Kalis möchte ich noch auf andere aufmerksam machen, die in neuerer Zeit durch bewährte Chemiker, so z. B. H. Rose[1]), mehr bestätiget wurden.

Ich habe Gelegenheit gehabt, diese Versuche verschiedentlich zu wiederholen, und gefunden, daß die Reaction derselben nicht durch die oben verzeichneten fremdartigen Beimengungen der Hauptsache nach gehindert wird.

Diese Reactionen entstehen durch: Weinsteinsäure. Die concentrirte Lösung derselben bewirkt mit der ebenfalls con-

1) Dessen Handbuch der analytischen Chemie. S. 12. u. s. w.

centrirten des Kalisalzes den bekannten kristallinischen Niederschlag, natürlich im Ueberschusse zugesetzt. Gewöhnlich entsteht derselbe erst nach längerer Zeit, besonders wenn mehr erhöhete Temperatur vorhanden war. Hierbei ist zu bemerken, daß er durch ein Uebermaß einer stärkeren Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, Salpeter- und Schwefelsäure leicht wieder gelöst wird, daher möglichst Neutralisation vorhanden seyn muß. Eben so wird das saure weinsteinsaure Kali auch durch einen Ueberschuß anderer leicht löslicher Kalien im ähnlichen Zustande versetzt werden.

Schwefelsaure Thonerde. Bei der oben von Orfila angeführten Methode ist noch zu bemerken, daß die Erzeugung der Alaunkristalle als Octaeder hauptsächlich bei concentrirten Lösungen von schwefelsauren-salpetersauren Kali und Chlorkalium statt findet. Rose [1]) bestätiget auch, daß die neutralen Verbindungen des Kalis mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure, in schwefelsauren Thonerdelösungen voluminöse Niederschläge von Thonerde mit der im Kalksalze befindlichen Säure, hervorbringen. Sind diese Lösungen sauer, so erfolgen mit schwefelsaurer Thonerdelösung nach längerer Zeit Kristalle, jedoch schneller, wenn Schwefelsäure hinzugesetzt wird. Uebrigens ist auch nach Rose dieses Prüfungsmittel dem Platinchlorid und der Weinsteinsäure nachzustellen.

War kohlensaures Kali vorhanden, so wird dies natürlich zuvörderst durch Schwefelsäure neutralisirt.

§. 9.

Will man die Gegenwart des Kalis aus Schwefelkalium darthun, so muß zuvörderst dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure

---

1) Dessen Handbuch. S. 13.

zersetzt, und sodann die bemerkten Prüfungsmittel in Anwendung gesetzt werden.

So hindert auch Schwefelkalium natürlich die Reaction des Platinchlorids, und es entsteht ein Niederschlag, im Ueberschuß von Schwefelkalium löslich. Säure zerstört daher diese Verbindung.

§. 10.

Durch die Löthrohrflamme erkennt man nach Fuchs das Kali in einigen Salzen, daß man die geschmolzene Perle auf Platindraht der Spitze der innern Flamme aussetzt. Die äussere Flamme wird sodann violett gefärbt, hauptsächlich deutlich beim Chlorkalium (Rose Handbuch).

§. 11.

Das Natron wirkt auf die genannten Pflanzen- und thierischen Körper in ihren Lösungen auf ähnliche Weise, wie das Kali und mit denselben Farben-Veränderungen. Doch hier ist beim Zusatze des Platinsalzes der Umstand zu bemerken, daß mit demselben eine nur lösliche Verbindung erzeugt wird und bei der stärkeren Evaporation selbst sich dieselbe nicht abscheidet, wenn nur noch ein geringer Antheil des Wassers vorhanden bleibt. — Um das Natron in einer Flüssigkeit zu entdecken, ist es am zweckmäßigsten, im Fall der freien Alkalität, dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, zur Trockniß zu verdunsten, zu lösen, und wiederum der Kristallisation auszusetzen, um so das schwefelsaure Natron, sich hinlänglich von andern Verbindungen unterscheidend, darzustellen. — Eigenthümlich ist diesem Salze das Verwittern an der Luft.

Das Löthrohr giebt schon entscheidendere Resultate. Man schmilzt etwas davon und setzt es auf Platindraht der innern Flammenspitze aus, wobei nun der äußern Flamme eine gelbe Farbe mitgetheilt wird.

Diese Färbung zeigt sich selbst dann, wenn viel Kalisalz beigemengt war. (Vergl. Rose). Nach Kobell verschwindet selbst die Reaction bei $\frac{1}{30}$ des Natronsalzes zum Kalisalze nicht. Diese wichtigen Versuche habe ich verschiedentlich durch Rose bestätigen sehen, und wir können sie um so mehr aufgreifen, da sie ein sicheres Unterscheidungszeichen liefern.

Man würde daher die fraglich natronhaltige Flüssigkeit zur Trockniß zu verdunsten und zu glühen haben, um die organischen Beimengungen zu zerstören.

§. 12.

Die allgemeine Reaction der Kalien auf die metallischen Salze, welche durch dieselben größtentheils zersetzt werden, kann auch bei dem Natron desfalls berücksichtiget werden, da dieses namentlich geringe Antheile des salpetersauren Quecksilberoxiduls zu entdecken im Stande ist, ein Verfahren, das weiter unten beim Ammoniak näher erörtert werden soll.

§. 13.

Das Ammoniak, in seinem liquiden ätzenden Zustande, besitzt, außer den mehr bekannten Eigenschaften, nach Orfila, vornehmlich die zu beachtende, daß, wenn dasselbe im Ueberschuß zu einer Lösung der schwefelsauren Talkerde gesetzt wird, ein weißer Niederschlag als Talkerde sich erzeugt, und aus der Flüssigkeit, aus schwefelsaurer Ammoniumhaltiger Talkerde bestehend, nach der Filtration und Fällung mit Kali, eine neue Menge Talkerde abgeschieden wird, ein Charakter, der darin von den fixen Kalien abweicht, daß diese gleich anfangs die Talkerde völlig abscheiden [1]).

1) Vergl. auch: Toxicologie von Seemann und Karls. S. 178. u. s. w.

§. 14.

Das Ammoniak erzeugt, wie bekanntlich, mit der Platinlösung ebenfalls einen hellgelblichen Niederschlag. Da derselbe jedoch mehr löslich, also die ammoniakalische Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Verhältnisse angewandt seyn müßte, so läßt sich dieses Letztere, vermöge der leichten Verflüchtigung des Ammoniaks im isolirten Zustande, nicht immer vollführen; ferner ist die Sättigung mit Säuren eingeschränkter wie sonst.

§. 15.

Das Ammoniak zeigt auf die genannten thierischen und vegetabilischen Substanzen ähnliche Wirkung, wie die vorhergehenden Kalien. Ist es in einer dieser Flüssigkeiten im freien Zustande vorhanden, so unterscheidet der sich entwickelnde Geruch und die Reaction des Dunstes auf Alkalien andeutende Papiere dieses während der gelinden Erwärmung, schon hinlänglich von den feuerbeständigen kalischen Stoffen. Außerdem würde durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, gelinder Erwärmung des Salzes, und Zersetzung mit Kalk, nach bekannten Principien, bei der Gegenwart des Ammoniaks, ohnfehlbar dieses Letztere entwickelt werden. — Auch mit Kali angerieben, würde man es ohne Zweifel erkennen können, und schon in Lösungen der Ammoniaksalze, wenn sie mit Kali versetzt sind.

§. 16.

Ich habe bei mehreren Beobachtungen über die Entdeckung dieses Alkalis auch außerdem mein Augenmerk auf die Wirkung desselben für gewisse Säuren gerichtet, und gefunden, daß es im freien Zustande und bei einer Verdünnung von 1 Theil zu 1920 Theile jeglicher Flüssigkeit, noch auf Chlorwasserstoffsäure reagirt. Wenn man nämlich einen mit weniger Säure der Art bestrichenen Glasstab jenem Fluido nähert, so werden sichtbarlich weiße Nebel entwickelt, die im Vergleich eines jeden andern

Alkalis ein sicheres Erkennungszeichen von der Natur des Ammoniaks liefern. — Auch die Essigsäure liefert ähnliche Erscheinungen. — Man kann dies anwenden, wenn das durch Kali entwickelte Ammoniak für sich kaum erkennbar wird [1]).

* * *

Sodann stellte ich eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung verschiedener metallischer Verbindungen an, und zeichne hier besonders das Verhalten des salpetersauren Quecksilberoxiduls und der Kupfersalze aus.

Es wurden zu diesem Behufe höchst verdünnte Flüssigkeiten von Ammoniak, unter Zusatz verschiedener Substanzen, verfertiget, und da ein Tropfen einer verdünnten salpetersauren Quecksilberoxidullösung (worin $\frac{1}{6}$ des festen Salzes) mit 8 Unzen reinem Wasser verdünnt, noch mit einigen Tropfen Ammoniaks-Reaction, unter Erzeugung eines bräunlichen Niederschlags, äusserte, so wurde obiges Verhältniß beibehalten, indem die Abkochungen namentlich die Stelle des Wassers vertraten. — Es erfolgten bei den Abkochungen von Petersilien, Knoblauch, Zwiebeln und andern mehr indifferenten Stoffen stets farbige Niederschläge. Zu bemerken war vorzugsweise das Verhalten:

a. Des Theeaufgusses. Ein dunkelbräunlicher Niederschlag, Salpetersäure denselben nicht wieder aufhellend.

b. Beim Rothweine, wo die durch das Quecksilbersalz entstandene braun-schwärzliche Färbung, durch jene Säure mehr röthlich aufgehellt wurde.

c. Des Eiweisses. Beim Zusatz des salpetersauren Quecksilberoxiduls erscheint eine braun-schwärzliche Färbung. Anfangs ein Coagulum, sich jedoch größtentheils

---

1) Rose a. a. O. S. 17. Nach ihm ist Chlorwasserstoffsäure empfindlicher.

wieder lösend, und durch hinzugesetzte Salpetersäure, die Farbe mehr leichter verändernd, wobei zuletzt ein bräunlicher Niederschlag abgesondert wurde.

d. Mit Caffeeabsud. Der mit dem Quecksilbersalze (und Ammoniak wie immer) erzeugte bräunliche Niederschlag, wurde durch jene Säure mehr aufgehellt, jedoch nicht vollkommen gelöst.

e. Osmazome und Fleischbrühe überhaupt, waren der Reaction nicht zuwider. Salpetersäure hellte den Niederschlag auf.

* * *

Wir finden im Vorigen die ungemeine Reaction bestätiget, die das oxidulirte Quecksilbersalz aufs Ammoniak ausübt. — Bemerken will ich hier noch, daß ebenfalls das Natron, wiewohl nicht bei dem angezeigten hohen Grade der Verdünnung, eine solche Erscheinung veranlaßt.

Die, das abgeschiedene Quecksilberoxidul enthaltende Flüssigkeit, reflectirt das Licht vorzüglich mit opalisirend-bläulicher Farbe, die ich beim Ammoniak nicht vorfand.

Es ist bekannt, daß das Ammoniak mit der Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag erzeugt, und sich hierdurch wesentlich von den andern Alkalien unterscheidet, welche gelb, oder röthliches Oxid abscheiden.

Meine Versuche lieferten jedoch immer das Resultat, daß der Grad der Verdünnung hier nicht bedeutend seyn darf, um die Erscheinung sichtbar zu machen, und daß selbst, wenn auf freies Alkali reagirendes Papier jenes noch andeutet, dennoch der Zeitpunkt der Reaction fürs Ammoniak vorübergegangen seyn konnte.

* * *

Die Kupfersalze verdienen noch besondere Berücksichtigung,

wenn schon etwas bedeutendere Antheile des Ammoniaks, wie bei dem vorigen Reagenze, gegenwärtig sind.

Damit man nicht zuviel einer Kupferverbindung hinzusetzt, so ist es als zweckmäßig zu empfehlen, der in Berührung mit der atmosphärischen Luft, vermittelst eines geräumigen, verschlossenen Gefässes, gesetzten Flüssigkeit muthmaßlich freies Ammoniak enthaltend, fein zertheiltes, metallisches Kupfer oder ein Kupfersalz hinzuzufügen, und bis zur Entstehung der bekannten lasurblauen Färbung (im höheren oder geringeren Grade) unter oftmaligem Umrütteln in Berührung zu lassen. — Bei einer solchen Procedur erscheinen jedoch manche schleimigte und süße Pflanzenkörper, als das Kupfer einhüllend, mehr oder minder hinderlich.

* * *

Baryt- und Strontian-Alkalien sind für sich und auch in mehreren Verbindungen neuerdings näher als „Gifte" geprüft worden, um sich von den schädlichen Wirkungen auf den Organismus zu überzeugen.

Gmelin [1]) hat die Schädlichkeit der Barytsalze, ausgenommen des schwefelsauren Barytes, bestätiget gefunden. Den Strontian zählt er jedoch nicht unter die direct wirkenden Gifte. Es ist bekannt, daß Orfila, hinsichtlich der Barytverbindungen sowohl die löslichen Salze desselben, wie auch den ätzenden und kohlenstoffsauren Baryt, als heftig wirkende Körper betrachtet [2]).

Wir haben hier besonders den Umstand bei gerichtlichen Untersuchungen zu beachten, wie sich zuerst der Baryt mit andern

---

1) Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians, Chroms rc. auf den thierischen Organismus von C. G. Gmelin. Tübing. 1824.

2) Vergleiche Seemann Toxicologie. S. 193.

heterogenen Körpern äußert. Die allgemeinen Eigenschaften als Alkalien sind bekannt, so wie sich derselbe sowohl in seinen salinischen Verbindungen im ätzenden Zustande, in den Lösungen, vorzugsweise gegen Schwefelsäure und ihren Salzen, durch den weißen, schwer in Salpetersäure löslichen Niederschlag, verhält; wobei die kohlenstoffsauren Kalien und die Säure für sich ebenfalls leicht in Essig-, Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure lösliche Niederschläge erzeugen.

Die Gränze der Verdünnung, bei welcher sich die Schwefelsäure und ihre Salze noch wirksam zeigen, geht nach Pfaff dahin aus, daß:

1) Bei einer Verdünnung = 100,000 des gelösten Barytes als Barythydraht in Wasser, etwas hinzugesetzte Schwefelsäure bald den erwähnten Niederschlag, als schwefelsauren Baryt, bildet.

2) In beiden Fällen, d. h. der neutralen salinischen Verbindung des Barytes sowohl, wie der Säure (namentlich schwefelsaures Natron, zu essigsaurem Baryt gesetzt), die Reaction jenen Punkt noch zu übersteigen vermag. Uebrigens erfolgen bei den hohen Verdünnungen auch die Niederschläge reichhaltiger nach mehreren Stunden. — Nach Berzelius wird in 100 Theilen desselben an Schwefelsäure = 34,37 + 65,63 Baryt angenommen.

Die Kohlensäure bewirkt bei einer Verdünnung = $\frac{1}{30000}$ des Barythydrahtes noch eine Trübung, deren vollkommne Erscheinung zweckmäßig in einem verschlossenen Gefäße entgegengesehen werden kann.

* * *

Außer den angezeigten Hauptreagentien können wir ferner speciell in Anspruch nehmen, wie:

a. die löslichen neutralen Barytsalze durch kohlensaure

Kalien noch bei 60000facher Verdünnung zersetzt werden.

b. Das phosphorsaure Natron erzeugt bei 10000facher Verdünnung der Barytsalze einen Niederschlag, löslich in mehr hinzugesetzter freier Salpetersäure.

c. Arseniksäure bringt bei 500facher Verdünnung Niederschläge hervor.

Diese von Pfaff angeführten Beobachtungen habe ich neuerdings zur eigenen Bestätigung nachgearbeitet und hier das Resultat erhalten, daß:

1) Bei einer Verdünnung des reinen Barytes = 19,200, etwas hinzugefügte reine Phosphorsäure erst nach sechs Stunden eine opale Trübung hervorbrachte.

2) Wohl zu bemerken ist, daß bei einer 7,200fachen Verdünnung, beim Zutröpfeln der sehr verdünnten Säure auch momentan weißliche Wolken entstehen, sich jedoch anfangs wieder zu lösen scheinen, bis nach mehreren Stunden die vollkommne Trübung erfolgt.

3) Bei einer Verdünnung des Chlorbariums = 10,000, bewirkt phosphorsaures Natron momentan eine weiße Trübung.

4) Arseniksäure erregt bei dem reinen Baryt, zu einer Verdünnung dieses Letzteren = 9,600, nach einiger Zeit eine weißliche Trübung, späterhin stärkeren Niederschlag, wobei in überschüssiger Salpetersäure der arseniksaure Baryt unlöslich erscheint.

5) Das Chlorbarium bei einer Verdünnung = 15,360, wurde fast momentan durch wenig Arseniksäure angedeutet, und unterscheidet sich hierdurch diese letztere in ihrer stärkeren Reaction, in Vergleich der Phosphorsäure.

6) Mehrere Untersuchungen über die Empfindlichkeit der

Schwefelsäure lieferten mir noch einige interessante Resultate, so z. B. daß:

a. Bei einer 184,320fachen Verdünnung des Chlorbariums, und vorsichtigem Hineintröpfeln der sehr verdünnten Schwefelsäure, sich sichtbarlich weiße Wolken zeigen, die zwar in der Masse wieder verschwinden, jedoch nach mehreren Stunden eine Trübung veranlassen.

b. Wird momentan durch Umrütteln mit verdünnter Schwefelsäure eine sichtbare Trübung veranlaßt, wenn der Grad der Verdünnung = 46,080, gesetzt ist [1]).

Eine ähnliche Reaction findet im Verhältnisse bei den löslichen Barytsalzen überhaupt statt. So auch der Aetzbaryt.

* * *

Der Aetzbaryt in seinem gelösten, wäßrigten Zustande bietet verschiedene Erscheinungen hinsichtlich seiner Einwirkung auf thierische und Pflanzenstoffe dar, unter welchen wir bemerken, wie:

1) das Eiweiß, bei geringem Zusatze und unter Vermengung des Barytwassers, keine wesentliche Veränderung liefert, jedoch ein weißliches = Magma entsteht, wenn der Zusatz des Barytes vermehrt wird.

2) Ein Zusatz des Eiweißes hindert übrigens die Reaction auf andere Prüfungsmittel nicht, namentlich bewirkt die Schwefelsäure gleich die eigenthümlichen Veränderungen und den wolkenartigen Niederschlag.

3) Wird Galle momentan grünlich-gelb gefärbt [2]).

4) Gal-

1) Ueber Reaction mit anderen Körpern, weiter unten.

2) Siehe auch Orfila, d. h. S. 172. 2r Bd.

4) Gallerte und Milch erleiden keine Veränderung. Wird dem mit Milch verbundenen Barytwasser verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, und die Flüssigkeit erwärmt, so trennt sich ein Coagulum (Käsestoff) fest den schwefelsauren Baryt einhüllend.

5) Theeinfusum wird olivengrün trübe; Petersilienabkochung gelblich getrübt; Caffeeabsud mit grünlich gelber Nüance, und das Dekokt von Zwiebeln grünlich gefärbt.

Diese Körper stehen übrigens der Reaction nicht entgegen, und bemerkenswerth ist, daß bei dem Zusatz von Säuren, die Absude von Caffee und Petersilien sich beinahe wasserhell aufklären, bei den übrigen noch bräunlich gefärbt werden.

Schwefelsäure bewirkt namentlich gleich wie vorhin die besonderen Trübungen.

Barytsalze verhalten sich bei der Einwirkung auf die genannten thierischen und Pflanzenkörper passiv. Sie verändern die Farbe der letzteren nicht und werden ebenfalls bald durch die respectiven Prüfungsmittel angedeutet.

6) Zucker zeigt keine sichtbare Einwirkung auf Baryt und dessen Salze.

7) Rothwein (Burgunder) wird durch einen geringen Zusatz des Barytwassers erst weißlich und getrübt, beim größeren grünlich-trübe mit olivenartigem Ansehen, wobei sich ein weißlicher Niederschlag ablagert. Hinzugesetzte Schwefelsäure liefert eine interessante Erscheinung, indem sie die Farbe mit einer carminrothen vertauscht und einen rosenfarbigen Niederschlag veranlaßt. Eine Verbindung des Farbestoffes mit schwefelsaurem Baryt [1]).

---

1) Orfila berührt nur die Trübung. — Barytsalze verhalten sich abweichend.

Unter andern Körpern, welche durch Aetzbaryt im gelösten Zustande zersetzt werden können, fand ich noch besonders den Brechweinstein anzuführen. Es wird hier Spießglanzoxid abgeschieden, ein Umstand, der bei gerichtlichen Untersuchungen wohl zu berücksichtigen ist. Mehrere vegetabilische Absude, namentlich adstringirende Stoffe, gehen mit dem Niederschlage eine Verbindung ein. [Man sehe 1r Band unter Brechweinstein das Weitere.]

§. 17.

Barytsalze verhalten sich hier wiederum abweichend. — Als ein sehr wichtiges Reagens für Baryt bezeichnen wir noch die Kieselfluorwasserstoffsäure, welche in den Lösungen desselben [Salze] einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, in freien Säuren fast ganz unlöslich. Ich habe auch unter Einwirkung mancher fremden Stoffe dies bestätiget gefunden, nur Eiweiß hindert die schnellere Ablagerung. Uebrigens muß man die Einwirkung längere Zeit geschehen lassen, wenn nicht gleich ein Niederschlag erfolgen sollte. [Rose Handbuch S. 18. u. s. w.]

§. 18.

Der kohlenstoffsaure Baryt [auch im natürlichen Zustande der Witherit] ist, wie Orfila erwähnt, dem Organismus nachtheilig. In chemischer Beziehung berücksichtigen wir ihn nur in so weit, daß er sich leicht in Salpeter- und Salzsäure löst, sodann auch die Eigenschaften dieser gebildeten Salze erhält. Es ist nun noch hauptsächlich die Ermittelung der bei Obductionen oder durch Erbrechen aus dem Körper entfernten Substanz in Betrachtung zu ziehen. — Ist eine Vergiftung vermittelst des Aetzbaryts vollführt, und noch kein Gegenmittel dargereicht worden, so kann entweder nach dem Tode des Individuums, bei der durch Section gefundenen oder vielleicht willkührlich ausgebrochenen Substanz, ein Antheil erzeugter kohlenstoffsaurer

Baryt angenommen werden, durch die große Verwandtschaft des Barytes zur Kohlensäure herbeigeführt. In diesem Falle hat man daher die Masse mit heißem reinen Wasser zu verdünnen, und der Filtration zu unterwerfen. Waren in der durchfiltrirten Flüssigkeit noch Antheile gelösten Barytes vorhanden, so wird dieser zuerst durch die bekannten Prüfungsmittel aufgefunden, und sodann durch das Bräunen des Curcumapapiers das Alkali bekundet.

Oder war im Rückstand auf dem Filter kohlensaurer Baryt mit andern Stoffen verunreinigt geblieben, so ist es hinreichend, die Masse mit reiner Salzsäure zu erhitzen, und sodann nach dem Filtriren, mit reinem Wasser verdünnt, der Untersuchung mit den bekannten Prüfungsmitteln zu unterwerfen.

Wurde vielleicht als Gegenmittel irgend ein schwefelsaures Salz [Siehe Orfila rc.] gereicht, muthmaßlich z. B. schwefelsaures Natron in solcher Menge, daß eine vollkommne Zersetzung erfolgte, so hat man bei der Rettung des Individuums, und der vielleicht durch Brechmittel fortgeschafften Substanz, den schwefelsauren Baryt enthaltend, diesen letzteren auf dem Filter zu sammeln, und nach und nach in Gefäßen durch Abspülen [vermöge der specificischen Schwere leicht zu Boden sinkend] zu sammeln. — Nach gehörigem Aussüßen und Trocknen kann er nach bekannten Principien, mit Kali und Kohle geglüht, der Zersetzung zu kohlensaurem Baryt unterworfen werden, wobei sodann durch die Behandlung mit verdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure im Porcellangefäße, die nach dem Erwärmen von der Hydrothionsäure befreite Flüssigkeit bald vermittelst der Reagentien geprüft werden kann.

Bei dem statt findenden Tode muß man darauf bedacht seyn, die Seitenwände des Magens und der Abführungskanäle

sorgfältig noch schwefelsauren Baryt, sich hier fest anlagernd, aufzufinden.

War die Vergiftung mit kohlenstoffsaurem Baryt geschehen, also vermöge der großen Unlöslichkeit desselben, an keine Erzeugung schwefelsaurer Salze zu denken, so wird die im Körper vorgefundene Substanz u. s. w., sogleich, wie oben bemerkt worden, mit Salzsäure der Behandlung unterworfen.

War vielleicht Milch als Gegenmittel angewandt worden, so hat man das weiter oben Erörterte zu berücksichtigen, jedoch wenn noch kein schwefelsaurer Baryt gebildet vorhanden war, die Gerinnung der Milch vermittelst weniger Salzsäure zu vollführen, damit sodann in der molkenartigen Flüssigkeit ungehindert die Eigenschaften des Barytes aufzufinden sind. Etwa nur in geringer Gabe gereichter Brechweinstein wird keine besondere Differenz veranlassen.

* * *

Geschehene Vergiftungen mit leicht löslichen Barytsalzen, so hat man, wie oben angeführt, sogleich die mit Wasser verdünnten Substanzen zu filtriren und die Flüssigkeit näher zu prüfen, auch vorzugsweise dann den verbliebenen Rückstand, wenn hier schwefelsaurer Baryt als vorhanden vermuthet werden könnte.

* * *

Wir haben oben die Empfindlichkeit der Schwefelsäure auf Barytverbindungen bezeichnet. Außer diesem vorzüglichen Prüfungsmittel möchte ich noch ein Anderes, nämlich den chromsauren Baryt, in Vorschlag bringen.

Ich habe hier verschiedene Versuche anderer Chemiker wiederholt, und bei seiner Reaction auf Aetzbaryt und Barytsalze gefunden, daß:

1) bei einer Verdünnung = 122,880 des reinen Barytes,

saures krystallisirtes chromsaures Kali noch gelbe wolkenartige Trübungen veranlaßt und bei der 80,000fachen schon die Trübung sich auf die ganze Flüssigkeit verbreitet und einen hellgelben Niederschlag ablagert.

2) Hindern die oben genannten thierischen (ausgenommen Milch) und Pflanzenkörper diese Reaction nicht, so weit dieselben Durchsichtigkeit behaupten.

3) Ist der salpetersaure Baryt etwas dem Aetzbaryt bei dieser Empfindlichkeit zurückzustellen.

Uebrigens löst Salpetersäure den chromsauren Baryt nicht wieder auf.

* * *

Den Strontit und seine Salze habe ich zugleich mit berücksichtiget, obgleich diese Körper nur höchst selten als Gifte in Anspruch genommen werden können, auch Gmelin deren Schädlichkeit in Abrede stellt. Man war früher der Meinung, daß der Strontian in der Reihe direct wirkender Gifte, den Vorigen zur Seite gesetzt werden könne.

Ich habe mehrere Versuche über dessen Empfindlichkeit auf andere Körper wiederholt, und hier folgende Resultate erhalten:

a. Wird der Strontian für sich in Wasser gelöst, vermittelst der Schwefelsäure bei einer Verdünnung = 18,000 nach mehreren Stunden Ruhe, noch durch weißliche Trübung angedeutet.

b. In seiner salinischen Verbindung, namentlich beim Chlorstrontit, erscheint bei einer Verdünnung = 15,260 erst nach einigen Stunden Trübung. Bei = 7,600facher jedoch momentan.

Der schwefelsaure Strontian ist unlöslich in überschüssiger Salpetersäure.

c. Kleesaures Kali bewirkt bei einer Verdünnung = 8,000

des Strontitsalzes momentan eine Trübung. Der kleesaure Strontian ist in Salpetersäure löslich.

d. Phosphorsaure Salze bewirken bei einer 10,000fachen Verdünnung, nach einigen Stunden Ruhe, eine Trübung. Der Niederschlag erscheint löslich in Salpetersäure.

e. Arseniksaure Salze bei einer Verdünnung = 6,000 nach einiger Zeit. Der arseniksaure Strontit ist nicht lösbar in Säure.

f. Kohlensaures Kali erregt in der salzsauren Lösung bei 10,000facher Verdünnung sehr bald einen weißlichen Niederschlag.

g. Chromsaures Kali bewirkt hier bei 2,000facher Verdünnung eine Trübung. Der Niederschlag lösbar in weniger Salpetersäure. — Aehnliche Wirkung auf den gelösten Aetzstrontit.

§. 19.

Hinsichtlich des Verhaltens des reinen Strontians im gelösten Zustande auf thierische und Pflanzenkörper, haben wir im Ganzen die nämlichen Resultate aufzuweisen, wie beim Baryt. Nur schien mir der Kaffeeabsud (im rohen Zustande) eine dunklere grüne Farbe zu erhalten. Dann wird mit dem Eiweiße erst nach Verlauf einiger Zeit die anfangs klare Flüssigkeit ein opales trübes Ansehen bekommen. Uebrigens hindern die genannten Körper (soweit dieselben Durchsichtigkeit beibehalten) der nachfolgenden Reaction laut vorigen §. nicht.

§. 20.

Eine besondere von dem Baryt abweichende Eigenschaft des Strontians besteht wie bekannt darin, daß die löslichen Salze desselben der Weingeistflamme bei der Entzündung eine schöne purpurrothe Färbung ertheilen. — Bei gerichtlich-chemischer

Auffindung des Strontians ist dieser Umstand hauptsächlich zu bemerken, da die Reactionen hin und wieder mit denen des Baryts zusammentreffen, und außerdem als nicht sehr empfindlich anzusehen sind. Der Gang der Untersuchung ist ähnlich wie der beim vorigen Alkali, und man muß möglichst bemüht seyn, den vielleicht rückständigen kohlensauren Strontit in salzsaures Salz zu verwandeln.

Bei Anwendung der Prüfungsmittel sind zur Unterscheidung vom Baryt die Löslichkeit einiger eben bemerkten Niederschläge in Säure nicht zu übersehen.

§. 21.

Nach Rose unterscheidet sich Baryt vom Strontit auch noch dadurch: Hat man die Auflösung eines Strontianerdensalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so daß noch unzersetztes Strontianerdensalz vorhanden ist, bleibt ferner das Ganze längere Zeit stehen und wird filtrirt, so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Lösung eines Baryterdensalzes ein geringer weißer Niederschlag erzeugt.

§. 22.

Der Kalk, nach Orfila's Versuchen im ätzenden Zustande als Entzündung erregendes Mittel auf die Organe wirkend, ist sehr leicht durch seine characterischen Eigenschaften wiederum aufzufinden. Er zeichnet sich in seiner Lösung und Verbindung folgendermaßen vorzugsweise aus:

1) Wird er noch in der neutralen Verbindung mit Salz- oder Salpetersäure bei mehr denn 100,000facher Verdünnung vermittelst kleesauren Kalis angedeutet. Der weiße kleesaure kalkhaltige Niederschlag ist in Salpetersäure lösbar. An und für sich im Kalkwasser findet die Grenze der höhern Reaction nicht statt.

2) Bewirken kohlensaure Kalien noch eine weiße Trü-

bung bei 10,000facher Verdünnung, leicht lösbar in Säuren.

3) Phosphorsaures Ammonium und Kali erzeugen phosphorsauren Kalk, in weniger Salpetersäure lösbar, noch bei 5000facher Verdünnung.

4) Arseniksaures und arsenigtsaures Kali im neutralen Zustande nach einem ebenfalls in Salpetersäure lösbaren Niederschlag bei 2000facher Verdünnung. Uebrigens auch nach mehreren Stunden, bei einer beträchtlich größern Verdünnung, Trübungen.

5) Concentrirtere Lösungen des Kalksalzes erzeugen mit Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, als Gyps, nicht löslich in verdünnten Säuren. Es unterscheidet sich Kalk hierdurch schon namentlich vom Baryt, daß Letzterer so stark auf jene Säure wirkt.

§. 23.

Ich habe bereits früher [1]) das Verhalten des Kalkwassers zu verschiedenen Substanzen angeführt, wobei namentlich die vegetabilischen Absude mehr gelblich u. s. w. gefärbt erscheinen, und wie ich späterhin sah, der Reaction nicht entgegenstanden.

Hinsichtlich des Theeaufgusses ist die dunklere Färbung und beim ungebrannten Kaffeeabsude das Verhalten der übrigen Alkalien gleich zu bemerken.

Beim Rothwein findet eine ähnliche Reaction, wie beim Baryt, statt. Eiweiß, Gallerte, Osmazome und Milch bewirken keine sichtbarlichen Veränderungen. Picromel bewirkt, so wie die frische Galle, nach einiger Zeit eine Trübung.

§. 24.

Die Art und Weise der Auffindung des Kalkes beruht auf

---

1) Toxicologie 1r Band. S. 17. u. s. w.

ähnliche Proceduren, wie beim Baryt angedeutet worden; man hat hier sowohl die abfiltrirten Flüssigkeiten, wie vielleicht auch im Rückstande den kohlensauren Kalk, in Berücksichtigung zu ziehen, wobei stets Sorge getragen werden muß, denselben als höchst leicht löslich in vielen Säuren in einem solchen Zustande zu versetzen, und sodann die Prüfungsmittel anzuwenden. Wurde vielleicht die Gegenwart des schwefelsauren Kalkes oder Gypses anerkannt, so muß dieser Letztere nach vollkommener Abscheidung im Platingefäße mit Aetzkalien und Wasser aufgeschlossen [1 Theil zu 2 Thl. etwa] und die Masse mit Salzsäure neutralisirt werden, wobei sodann die durchfiltrirte, den Chlorkalk haltige Flüssigkeit, nach bekannter Methode weiter untersucht werden kann.

§. 25.

Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Stoffen, als Schwefelalkalien, namentlich wie sie in ihrem leicht löslichen Zustande hin und wieder wohl noch als Gegenmittel bei manchen Vergiftungen durch metallische Körper gegeben werden können, wirken den neueren Beobachtungen zufolge sodann schädlich, wenn entweder das Kali vorherrschend ist, oder die Entwickelung des geschwefelten Wasserstoffgases statt fand.

Man kann stets die Vermuthung hegen, daß entweder die ausgebrochene Substanz oder auch der Inhalt der organischen Theile bei der Obduction schon physisch die Gegenwart der geschwefelten Alkalien äußern, oder diese Letztern leicht auf chemischem Wege vermittelst der Behandlung mit Säuren u. s. w. aufgefunden werden können, wie auch durch die eigenthümlichen Reactionen, welche das geschwefelte Wasserstoffgas auf verschiedene metallische Körper ausübt.

Uebrigens habe ich noch gefunden, daß ein großer Theil

vegetabilischer und animalischer Körper, jener Reaction nicht hinderlich erscheint. —

§. 26.

Die oben verhandelten alkalischen Stoffe sind diejenigen, durch welche am häufigsten eine Vergiftung statt finden könnte. Würde man sich auch hier des Wortes „Gift" im größeren Umfange bedienen, so könnten vielleicht noch einige andere Körper, z. E. Talkerde im reinen Zustande u. s. w. hinzugezählt werden, die wir jedoch hier nicht mit aufzunehmen, uns berechtigt fühlen. —

Wir gehen jetzt zu den bekanntern Säuren über, und werden sodann die Verhandlung der Pflanzenalkaladen, ihrer gebundenen Säuren und andere indifferente Substanzen, nachfolgen lassen.

II. Säuren.

§. 27.

Schwefelsäure in ihrem concentrirten Zustande, bewirkt auffallende Erscheinungen, aus welchen sich genugsam die so schädlichen Wirkungen herleiten lassen. —

Orfila führt das Verhalten auf verschiedene Stoffe an, und berücksichtiget die bekannten Reactionen, namentlich auf lösliche Barytverbindungen, a eigenthümliches Prüfungsmittel. *)

Ich habe die Versuche über die Empfindlichkeit dieser Säure auf Barytsalze, und umgekehrt verschiedentlich wieder-

1) Vergleiche auch Seemann Toxicologie.

holt, und gefunden, „daß bei einer 800,000 fachen Verdünnung eine Schwefelsäure von 1,800 sp. G. vermittelst des essigsauren Barytes, nach einiger Zeit noch Trübung erfolgt, in hinzugesetzter Salpetersäure nicht verschwindend." — Nach Rose am besten Chlorwasserstoffsäure.

Die Reactionen auf Kalk, Strontian, Quecksilber, Blei, haben wir früher angegeben und bemerken nur noch beiläufig, wie unter allen die Barytsalze als eigenthümlich wirkend erscheinen. —

§. 28.

Ich stellte auch hier eine Reihe von Beobachtungen über den Einfluß auf andere fremdartige Körper an. — Die mehrgenannten vegetabilischen Absude werden nicht dadurch verändert, und jedesmal findet auch die bemerkte Veränderung durch essigsauren Baryt statt; vielleicht, daß hin und wieder diese Niederschläge oder Trübungen mehr grünlich-gelb gefärbt erscheinen. Der Rothwein wird in seiner Intensität erhöhet, und läßt, nach mehreren Stunden Ruhe, einen weißlichen Niederschlag, durch Zersetzung weinsteinsaurer Salze mittelst der Schwefelsäure, fallen. Auch hier bewirkt das Barytsalz die bekannte Trübung. Selbst einhüllende, schleimigte und süße Substanzen, sind nach längerer Zeit dieser Einwirkung nicht hinderlich, und ich erwähne hier noch der bekannten sauren Seife, aus Mandelöl und concentrirter Schwefelsäure gebildet, welche mit Branntwein versetzt, bei gehöriger Verdünnung mit reinem Wasser, dennoch durch Hülfe des essigsauren Barytes, ihrem Ursprunge nach aufzufinden ist. — Man wendet nämlich im gemeinen Leben häufig jenes Gemisch dazu an, um dem Branntewein perlende Eigenschaften und Geschmack zu ertheilen. — Bei etwaiger gerichtlicher Untersuchung dieser Art ist es jedoch unumgänglich nothwendig, das zu prüfende geistige Getränk

genugsam mit destillirtem Wasser zu verdünnen, da sonst der Alkoholgehalt eine Zerlegung des hinzugesetzten und gelösten Salzes verursachen kann, und sich das respective Salz ohne Wassergehalt ablagert. Uebrigens würde in einem solchen Falle ein neuer Zusatz von Wasser und Salpetersäure bald entscheiden können, zumal wenn auch vielleicht kohlensaurer Baryt theilweise erzeugt seyn sollte.

§. 29.

Ein mehrfaches Verhalten dieser Säure auf verschiedene thierische Stoffe, finde ich noch für nothwendig zu bemerken, und hierher zu zählen ist namentlich Milch, Eiweiß, Eigelb, Galle, Blut, Piromel. —

Die Milch wird zum Gerinnen gebracht, so wie bei allen Säuren auch noch schnell, wenn eine nur gelinde Erhitzung vorausging. — Die abfiltrirte molkenartige Flüssigkeit enthält die verdünnte Schwefelsäure und letztere kann auf bekannte Weise erforscht werden.

Eiweiß im, mit genugsam Wasser verdünnten oder regelmäßig gelösten Zustande, wird durch diese Säure nicht zersetzt, jedoch findet die Erzeugung eines weißlichen Coagulums statt, wenn die Säure unmittelbar dem rohen Eiweiße zugesetzt wird. Durch Zusatz von gelöstem Aetzkali oder Natron im Ueberschusse wird jenes Magma wiederum gelöst und nun deuten die Barytverbindungen auch bald die Gegenwart der Schwefelsäure in der Flüssigkeit an. — Zu bemerken ist dieses übrigens auch schon oben bei dem wässrigten Eiweiße, in welchem momentan Barytsalze Trübungen erzeugen, wenn Schwefelsäure eingehüllt gewesen war. —

Dieses Verhalten gegen Eiweiß scheint mir bei gerichtlichen Untersuchungen allerdings wohl zu berücksichtigen werth zu seyn, indem auch mir der Fall vorkam, daß ein junger Färber, wel-

cher Schwefelsäure genossen, Eiweiß als Gegenmittel nahm, und bei nachherigem Erbrechen eine bedeutende Masse dieses Coagulums von sich gab. —

§. 30.

Das Eigelb erzeugt, mit der concentrirten Schwefelsäure verbunden, eine körnerartige feste Masse, in vielem zugesetzten flüssigen Aetzkali unter Mitwirkung der Wärme lösbar, und nun mit Barytsalzen die bekannten Trübungen momentan veranlassend. Ist die Quantität des hinzugefügten Kalis mit nicht zu vielem Wasser verdünnt, so findet nach Verlauf von mehreren Stunden auch wohl ein Erstarren der Masse, in Form eines Glutens, schwerer lösbar, statt. —

§. 31.

Orfila erwähnt das Verhalten der Galle zu dieser Säure. Ich habe dessen Angabe bestätiget gefunden, daß nämlich wenige Tropfen der Säure zur Galle gesetzt, einen gelben Niederschlag (nach meinen Beobachtungen stets mehr grünlich) erzeugen, als animalische Substanz der Galle. — Größere Mengen der Säuren bewirken eine mehr orange-gelbe Färbung, und nach mehreren Minuten setzen sich grünliche Flocken ab. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, wobei besonders in ähnlichen Untersuchungen, der Rückstand mit reinem Wasser häufig auszusüßen ist, wird durch Barytsalze genugsam getrübt.

Ein Theil der Säure scheint jedoch auch mit der angeführten flockenartigen Substanz eine Verbindung eingegangen zu seyn. —

Picromel erleidet ebenfalls eine Zersetzung, jedoch hauptsächlich bei erhöheter Temperatur. —

§. 32.

Osmazome wird von der concentrirten Säure so verändert, wie dies bei ähnlichen Substanzen des thierischen Reiches statt findet. —

Das Blut wird momentan coagulirt, und es erfolgt die bekannte Zersetzung in Cruor rc. —

Das abgeschiedene Blutwasser wie auch die zur Aussüßung der festen Substanz dienenden Flüssigkeiten, geben nach der Erhitzung mit Kohle, um die Entfärbungen herbei zu führen, so wie der Filtration, sehr bald mit dem oft genannten Prüfungsmittel, die Gegenwart der Schwefelsäure zu erkennen. —

§. 33.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt nur in einem geringeren Grade die oben genannten Erscheinungen, und namentlich die Coagulation mancher thierischen Substanzen. Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man nun vorzugsweise dahin zu achten, daß die bei der Obduction oder dem Erbrechen erhaltene Masse, sogleich mit Wasser verdünnt wird. Unverkennbar müssen für den Arzt die Symptome der Vergiftung mit concentrirter Schwefelsäure seyn, wenn er die beschädigten Organe betrachtet, aber auch eben so leicht wird der Chemiker dieselbe ermitteln. — Ich war Zeuge einer solchen Untersuchung, wo die von Orfila vorgeschlagene kohlensaure Magnesia als Gegenmittel gegeben war, jedoch den Tod des hart beschädigten Individuums nicht zu hindern vermochte. Die vorgefundene mit verletzten thierischen Organen angefüllte Masse, wurde wiederholt mit reinem Wasser im Porzellangefäße ausgelaugt, und in den bräunlichen filtrirten, durch Kohle mehr sich entfärbenden Flüssigkeiten, deutete das Barytsalz sehr bald die Gegenwart der in so großer Quantität gebundenen Schwefelsäure an. Sie war in diesem Falle noch nicht vollkommen mit Talkerde gesättiget gewesen. —

Hat man vielleicht mit eiweißhaltiger Substanz zu operiren, so berücksichtiget man weiter das schon oben Erwähnte. — Uebrigens beschränkt man sich nicht auf obiges Reagens,

bei welchem nie der Zusatz der reinen Salpetersäure, um etwaige kohlenstoffsaure Verbindungen zuvorzukommen, verabsäumt werden muß. — Ist Schwefelsäure nach vorheriger Prüfung mit Lakmuspapier im freien Zustande vorgefunden worden, so wird die Masse zur möglichsten Concentration (nach vorheriger Trennung der fremden Substanzen) abgedunstet, und nun noch anderen Prüfungen ausgesetzt. So z. B. wird die Säure, mit Quecksilber erhitzt, schwefelichtsaures Gas (unverkennbar) entwickeln. Ferner sind zu bemerken: die Reactionen auf Kalk und die Erzeugung des Gypses, wie auch diejenige auf organische Körper, welche sie verkohlt, und dann noch die eigenthümlichen Dünste, welche die beinahe zur concreten Form abgedunstete Säure hervorzubringen im Stande ist. — Die Darstellung im reinen Zustande geschieht durch Destillation, und in dieser Gestalt verabsäume man auch die Sättigung mit Eisen, unter Zusatz von hinreichendem Wasser, nicht, um das eigenthümliche schwefelsaure Eisenoxidul darzustellen, und die Identität der Säure noch näher nachzuweisen. —

Nach Rose wird sie in der Verbindung eines Salzes, durchs Löthrohr so entdeckt, daß man etwas des Salzes zu einer klaren farblosen Perle, aus Soda und Kieselerde auf Kohle geblasen, hinzusetzt, und nun durch die innere Flamme erhitzt. Die Farbe wird dadurch dunkelbraun, oder bei kleinen Quantitäten nach dem Erkalten roth. —

§. 34.

Die Salpetersäure verdient desfalls eine besondere Berücksichtigung, da sie so sehr leicht bei ihrer Einwirkung auf gewisse organische, und andere Substanzen, eine Zersetzung, oder doch besondere Modificationen erleidet. Eine Erfahrung, die uns täglich von der Chemie geliefert wird. — Man be-

trachte hier nur die eigenthümlichen zerstörenden Angriffe auf animalische Stoffe. —

§. 35.

Die obige Zersetzung, namentlich bei erhöhter Temperatur, findet unter Mitwirkung verschiedener Metalle und organischer Körper dahin statt, daß ein Theil ihres Sauerstoffes sich an jene Körper absetzt, und nun der Stickstoff in Verbindung mit wenigerm Sauerstoffgehalte als Stickstoff-Oxid entwickelt wird. Dieses letztere nimmt als rothgefärbte Säure noch den Sauerstoff der Atmosphäre auf. Die Verbindung, welche durch Einfluß jener Säure bei der erhöheten Temperatur zunächst unser Interesse in Anspruch nimmt, ist das sogenannte Woltherſche Bitter, dessen wir weiter unten erwähnen wollen.

§. 36.

Die Salpetersäure äußert sich auf die obengenannten Körper auf ähnliche Weise, ohne Zuziehung der Wärme, wie die Schwefelsäure, vielleicht in verschiedener Beziehung abweichend. Die mehrgedachten Pflanzenabkochungen werden nicht davon verändert. Beim Eiweiße und Eigelbe sind, namentlich bei der mehr concentrirten rauchenden Säure, ähnliche Veränderungen hinsichtlich des Coagulirens rc. wahrzunehmen, wie oben erörtert wurde. Zu bemerken ist noch, daß die durch concentrirte Salpetersäure so behandelte thierische Substanz, zugleich eine mehr dunkle ins Orange übergehende Farbe erhält, und auch nach der Behandlung mit reinen Kalien dieselbe unverkennbar ist. —

Es wird auch in diesem letztern Falle die Säure vom Alkali aufgenommen werden. Orfila führt schon die wichtige Beobachtung an, daß die braunrothe Masse, durch das Verdunsten des mit Kali wieder gelösten Salpetersäure-haltigen Eiweißes (also eine Verbindung aus Kali, salpetersauren Kali

und thierischer Materie) erhalten, mit absolutem Alkohol erhitzt, letzterem das freie Kali und die thierische Substanz übergiebt, wobei salpetersaures Kali zurückbleibt, dessen Natur man nun weiter untersuchen kann. —

Zugleich wird von diesem Gelehrten bemerkt, wie sehr dies Verhalten eine Berücksichtigung verdient, da die Salpetersäure sich auf vielfache Weise so mit organischen Körpern zu verbinden im Stande ist. —

§. 37.

Die Menschengalle wird ebenfalls von der Säure auf ähnliche Art, wie oben angeführt worden ist, zersetzt, nur ist der Niederschlag der sich abscheidenden Substanz mehr gelblich gefärbt, so auch durch das Coaguliren der Milch, der sich trennende Käsestoff dieser letzteren, welcher unter Zutritt der Atmosphäre mehr ins Gelbe übergeht. — Eben so wird das Blut schnell coagulirt, und man kann in allen Fällen in den Auslaugeflüssigkeiten und denen durchs Filtrum getrennten, stets wieder die freie Säure erkennen. —

Auch schon die gewöhnliche käufliche, mehr verdünnte Säure äußert ähnliche Erscheinungen, wiewohl in geringerem Grade. —

§. 38.

Zerstörender äußert sich, wie oben angedeutet worden, jedoch die Wirkung dieser Säure*) durch den Zutritt der Wärme, und nun sind die Erscheinungen sehr verschieden von denen der andern Säuren. — Bei den organischen Körpern wird in den meisten Fällen eine Zersetzung der Säure herbeigeführt, und nicht selten mit Verlust des eigenthümlichen, oder ursprünglichen

---

1) Besonders im gewissen gewässerten Verhältnisse, und sodann mehr chemisch wirkend. —

Charakters des so modificirten Körpers. Man gedenke hier nur der Bildung von Kleesäure, der Modification des Fettes, der Erzeugung des oben erwähnten Weltherschen Bitters, und mehrerer dergleichen Productionen. —

§. 39.

Wir finden in Orfilas Handbuch, namentlich im therapeutischen Theile, über Vergiftung mit dieser Säure, ziemlich erschöpfend abgehandelt, und verweisen dahin den geneigten Leser, als mit dem chemischen in gewissem Einklange stehend.[1])

Auch ich habe Gelegenheit gehabt, der Section eines großen Hundes, der auf obige Art sein Leben eingebüßt hatte, mit beizuwohnen. Nach dem Verschlucken der gerade nicht zu concentrirten Säure, und nach einer Gabe von fetten Substanzen, suchte er sich des Giftes, mittelst Erbrechens, zu entledigen, wobei schon deutlich Zerstörungen organischer innerer Theile erfolgten. Die ausgebrochene Substanz besaß einen Geruch nach salpetrigter Säure, war intensiv gelb gefärbt, und ließ bald die Gegenwart der freien Säure bekunden. Noch mehr war dies bei den inneren Theilen der Fall. Die hier vorgefundene (theilweise fettartige, coagulirte) gelbliche Masse, hauchte jenen Geruch noch mehr aus, und die zerstörten Wände des Magens waren von sehr weicher Beschaffenheit, und wurden durch die Behandlung mit Aetzkali im Ueberschuß bald gelöst, welcher Weg überhaupt zur näheren Bestätigung bei gerichtlichen Untersuchungen zu empfehlen ist, indem das Kali eine Saponification etwaiger fetter Substanzen veranlaßt, und sich mit der Säure als salpetersaures Kali verbindet. — Nach der Filtration und dem Verdunsten der Flüssigkeiten kann die rückständige salinische

---

1) Vergleiche auch Seemann Toxicologie. S. 127.

Masse dadurch noch näher auf die Natur der Salpetersäure geprüft werden, daß sie:

1) in diesem Falle das eigenthümliche verpuffende Geräusch anf glühende Kohlen veranlasst.

2) Wird die salinische Masse mit der gehörigen Menge Schwefelsäure versetzt, im Glasapparate der Destillation unterworfen, unter Einwirkung der charakteristischen rothen Dämpfe, die Salpetersäure im freien Zustande verrathen.

3) Wird sich diese Säure durch ihre ebenfalls eigenthümliche Wirkung auf thierische und vegetabilische Körper genugsam bekunden. —

4) Mit Zink, Quecksilber, Silber, Kupfer erhitzt, sich als Salpetersäure durch die entwickelnden Dämpfe ausweisen, wenn sie vorher gehörig im verdünnten Zustande befindlich gewesen ist.

5) Endlich noch mit Alkohol den eigenthümlichen verdünnten Salpeteräther erzeugen.

6) In fester Substanz als Salzverbindung ist sie so zu entdecken, daß dies Salz mit Kupferfeile gemengt, und in einer Glasröhre mit Schwefelsäure erhitzt wird, wobei sich pommeranzengelbe Dämpfe entwickeln. —

7) Setzt man zu der Flüssigkeit, Salpetersäure enthaltend, etwas Chlorwasserstoffsäure, so wird, wenn Gold hinzukömmt, dieses gelöst, und so die Gegenwart der Salpetersäure bewiesen.

8) Nach der von Runge angegebenen Methode [Poggendorfs Annalen Bd. 9. pag. 479] [1]) entdeckt man die kleinsten Mengen der Säure im Salze, indem man ein dickflüssiges Amalgam von Quecksilber und Zink in einem kleinen

---

1) Vergleiche auch Rose Handbuch S. 70.

Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchloridauflösung übergießt, so, daß es davon bedeckt wird, und nun eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes durch die Lösung auf jenes Amalgam fallen läßt. Es entsteht da, wo das Salz lag, ein schwarzer Fleck. —

9) Sodann, indem man zu der ein salpetersaures Salz haltigen Flüssigkeit etwas Schwefelsäure und ein Eisenoxidulsalz in Krystallen (schwefelsaures) hinzusetzt, und das Ganze erwärmt. Ist auch ein salpetersaures Salz vorhanden, so wird das Fluidum zunächst den Krystallen dunkel schwärzlich gefärbt, welche sich nach und nach mittheilt.

Die Auffindung dieser Säure nach dem Tode bei der vorgefundenen Masse, oder derjenigen beim Erbrechen erhaltenen, ist daher mit keinen besondern Schwierigkeiten verknüpft.

Schon eher erheischt der Vergiftungstod, mittelst der salpetrigten Säure, namentlich für den Arzt, eine größere Aufmerksamkeit. Ist hier das verstorbene Individuum noch in dem Raume, wo eine solche Todesart erfolgte, befindlich, so läßt sich vielleicht die Ursache des Todes an dem eigenthümlichen Geruche selbst erforschen; aber im entgegengesetzten Falle muß der Hergang der Sache, durch die verletzten Organe selbst, weiter aufgehellt werden. Vielleicht dürften hier in den meisten Fällen noch Spuren von freier Säure zu ermitteln seyn. —

Die Physiologen scheinen der Meinung zu seyn, daß bei Einwirkung der Organe auf die Salpetersäure, und unter Mithülfe der thierischen Wärme, schon nach einiger Zeit die Materia amara Weltherii erzeugt werden könne, und nun diese selbst neue verderbliche Eigenschaften auf den thierischen Haushalt äußern. Man kann diesen Grundsatz durch Rapp's, so auch andere Versuche, als bestätigend ansehen, und ich will nur hinzufügen, daß ich jene Substanz einer näheren Prüfung

[zu ihrer Ausmittelung vornehmlich] unterwarf, und dieselbe für sich bei den zoochemischen Gegenständen verhandelte.

Wir werden hier die näheren Eigenschaften kennen lernen, in wie weit dieselbe bei Berührung mit mehreren andern Stoffen wiederum zu erkennen ist. — Uebrigens hat dann die Production dieses Körpers schon eine bedeutende Verletzung der Membrane zur Folge gehabt.

§. 40.

Die Chlorwasserstoffsäure wollen wir hier kurz erwähnen, da sie im allgemeinen ähnliche Eigenschaften, als andere Säuren, wiewohl abweichend von der Salpetersäure hinsichtlich der oxidirenden Eigenschaften, äußert. — So weit uns ihre Wirkungsart auf verschiedene organische Stoffe von Interesse seyn kann, namentlich den obengenannten, wie Osmazom, Eiweiß, Eigelb, Galle rc. rc. stellen wir sie der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure zur Seite. —

Bei der Einwirkung auf solche thierische Körper, welche damit gerinnen, und nun späterhin durch Aetzkalien im Ueberschuß wieder gelöst werden, muß noch der Umstand berücksichtigt werden, wie nur bei einer neutralen Verbindung die bekannte Reaction mit dem salpetersauren Silber erfolgt, jedoch schwierig bei überwiegendem Gehalte an Kali. Man hat daher darauf zu achten, daß die Flüssigkeit vorher mit reiner Salpetersäure genugsam versetzt werde.

Dies ist namentlich der Fall mit Eiweiß, Eigelb rc.

§. 41.

Die ungemeine Reaction des salpetersauren Silberoxides auf Chlorwasserstoffsäure, namentlich in ihrem gebundenen neutralen Zustande, habe ich bereits im ersten Bande erwähnt. — Eben so kann das salpetersaure Quecksilber-Oxidul empfohlen werden, wiewohl geringer reagirend. Die Erzeugung

der Chlor-Niederschläge wird übrigens nicht durch andere fremdartige Stoffe [mehr indifferent erscheinend] verhindert, vielleicht nur, daß die einhüllenden mucilaginösen der früheren Erscheinung etwas hinderlich seyn können. —

Was ferner hinsichtlich der Eigenschaften des Chlorsilbers noch zu erwähnen ist, finden wir unter der Rubrik des Silbers näher angedeutet. Bei näherer Prüfung der erhaltenen Substanzen, im Fall noch freie Säure vorhanden war, hat man auch dahin zu achten, daß die Flüssigkeit, vermittelst des Natrons, im neutralen Zustande versetzt, sodann zur trocknen Salzmasse, nach der Trennung von den übrigen fremdartigen Stoffen verdunstet werde. Diese letztere wird mit gehöriger Menge Schwefelsäure durch die Destillation zerlegt, und die vielleicht unter Entwicklung von Dämpfen übergegangne Säure ihrer Natur nach bestimmt, namentlich als Salzsäure erkannt, wenn:

1) die bekannten Reactionen auf Silbersalze unter Lösung des Niederschlages im Aetzammoniak erfolgt. —
2) sie mit dem Manganoxid erhitzt, die eigenthümlichen Dämpfe der Chlorine ausstößt. — So auch in ihren Verbindungen, wenn Schwefelsäure hinzukam.

Unter allen Verhältnissen, selbst im neutralisirten Zustande, wird man sich bald von den Eigenschaften dieser Säure zu überzeugen im Stande seyn. —

§. 42.

Chlor, sowohl in Gasgestalt als auch in tropfbarer Form, verdient einer besonderen Berücksichtigung. Die zerstörenden Wirkungen, namentlich der Ersteren, sind hinlänglich bekannt.

Die Versuche, welche ich unternahm, betreffen besonders die liquide concentrirte Chlorine. Sie weicht darin von allen übrigen Säuren ab, daß sie die regelmäßigen Absude der Körper,

nach einiger Einwirkung fast entfärbt, und ähnliche Reaction auch auf manche thierische ausübt, die im Ueberschuß des Chlors auch wohl gelblich gefärbt werden. —

Galle, Eiweiß, Eigelb werden durch das wiederholte Einströmen des Gases, ebenfalls in einen coagulirten, entfärbten Zustand versetzt.

Bei Gelegenheit einer Wiederholung der Engelhardtschen Versuche über das Vorhandenseyn des Eisens im Blute, welche, beiläufig gesagt, zu meiner Zufriedenheit ausfielen, bemerkte ich auch die ungemeine verdickende und coagulirende Eigenschaft, welche das Gas auf Blut ausübt, und wobei die rothe Farbe anfangs in eine schwärzliche, sodann nach und nach schwarzgraue, verwandelt wird, wobei gleichsam zuletzt die Masse trocken wird, wenn nicht ein Zusatz von Wasser erfolgt. —

Es ist bekannt, daß unter dem Zutritte der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeiten, nach einiger Zeit der eigenthümliche Geruch des Chlors verschwindet, und in der liquiden Masse Antheile von Salzsäure gebildet erscheinen, daher man bei Untersuchungen den Weg einzuschlagen hat, wie er bei jener angegeben ward.

Nachstehendes Beispiel möge dazu dienen, das eben Gesagte zu bestätigen. Ein junger Mann in meinen Geschäften, unternahm die Darstellung des bekannten Bleichpulvers, und fand sich nach muthmaßlich beendigter Operation, bei Untersuchung des Inhaltes der Retorte, durch die Respirationsorgane, vermittelst eines Stroms Chloringas, dermaßen vergiftet, daß er beinahe zu Boden geworfen, und von einem heftigen Husten heimgesucht ward, mit einem gelinden Blutauswurfe begleitet. — Ich ließ demselben eine beträchtliche Menge Milch zu sich nehmen, und späterhin wurde das Aufriechen auf Ammoniakgas empfohlen. — Es stellte sich ein Erbrechen ein,

dessen Auswurf mit einer Masse geronnener Milch und Ueberbleibsel genossener Nahrung begleitet war. — Schon nach mehreren Stunden zeigte die anfangs nach Chlor riechende Substanz, Geruchlosigkeit, und mit Wasser ausgesüßt, vermittelst eines Filters getrennt, war bei näherer chemischen Prüfung die Gegenwart der freien Chlorwasserstoffsäure unverkennbar. — Auch ich selbst habe die Erfahrung gemacht, daß bei Einathmung jenes schädlichen Gases nach einiger Zeit der Speichel Lacmuspapier röthet und nicht entfärbt. —[1])

Die Eigenschaften der Chlorine sind übrigens unverkennbar, wenn man dieselben im elementaren Zustande besitzt. Hierher gehört unter andern die entfärbende, der Geruch, so wie auch die Entzündung einiger Metalle, namentlich des Antimons, Zinnobers ꝛc. in der gasförmigen Substanz. Durch das Löthrohr sind die Chlorverbindungen zu entdecken, und zwar nach Berzelius, indem man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die aus Kupferoxid und Phosphorsäure geblasen ist. Man leitet die Flamme darauf und diese erscheint blau.

§. 43.

Die Phosphorsäure, selten wohl im Vergiftungsfalle vorkommend, übt auf die genannten Stoffe ähnliche Wirkungen wie Salzsäure aus.

Die Ausmittelung derselben in der ausgebrochenen oder vorgefundenen Substanz geschieht auf ähnliche Weise, wie früher gezeigt worden, nur daß, wenn freie Säure vorhanden war, die filtrirte Flüssigkeit eingedunstet, und im mit Natron neutralisir-

---

1) So auch fand ich verschiedentlich, daß ein eingeschlossener Raum, mit der bekannten Morveau's Räucherung angefüllt, durch Schütteln mit reinem Wasser ꝛc. bald auch Silbersalz freie Chlorwasserstoffsäure wahrnehmen ließ. —

ten Zustande, sodann einer Prüfung unterworfen wird. Die Gegenwart dieser Säure wird vornehmlich:

1) durch den gelben phosphorsauren Niederschlag, vermittelst salpetersauren Silbers, bei noch 20,000facher Verdünnung herbeigeführt, entdeckt. — Der Niederschlag ist in Salpetersäure lösbar, so auch in Ammoniak.

2) Ebenso durch die Reactionen des Chloreisens. — Desgleichen lösbar.

3) Durch salpetersaures Blei, bei noch 20,000facher Verdünnung entsteht eine weißliche Trübung. — Desgleichen lösbar in Salpetersäure.

4) Zeigt sich die Identität dieser Säure noch dadurch an, daß sie als solche im reinen freien Zustande unter Mitwirkung der erhöheten Temperatur, für sich mehr feuerbeständigere Eigenschaften äußert, als andere Säuren. — Uebrigens ist die reine Säure, in Platingefäßen zubereitet, und darin der erhöheten Temperatur ausgesetzt, flüchtig. — Im frisch geschmolzenen Zustande fällt sie Eiweiß. —

5) Die mehr sichere Entdeckung der Phosphorsäure beruht auf die Anwendung des Löthrohrs.

Nach Fuchs wird das phosphorsaure Salz mit Schwefelsäure befeuchtet, zwischen einer Zange mit Platinspitzen in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, und hierdurch der äussern Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt werden [1]). Diese Eigenschaften besitzt auch die Boraxsäure [2]).

Nach Berzelius schmilzt man phosphorsaure Salze mit Borsäure auf Kohle vor dem Löthrohre zusammen, und schiebt

1) Schweiggers Journal. Bd. XXIV. S. 130.

2) Rose a. a. O. S. 72.

nach dem Aufblähen ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht in die Kugel, so daß er an beiden Seiten heraustritt; nun erhitzt man stark mit der innern Flamme. Kunstgerecht die Perle auf dem Amboß mit einem Hammerschlag zerstückelt, wird sich gebildetes Phosphoreisen zeigen, characteristisch durch seine Sprödigkeit.

Nach Rose (a. a. O.) ist eigentlich kein Versuch für die Gegenwart dieser Säure entscheidend, und man muß sie hauptsächlich auf negativem Wege erkennen, das heißt, die Abwesenheit der andern Säuren bekunden.

Uebrigens deute ich hinsichtlich des genauern Verhaltens auf metallische Körper auf den ersten Band dieses Werkes selbst hin; so z. E. Silbersalze, Eisensalze ꝛc.

§. 44.

Die Flußspathsäure (Fluor) äußert im Allgemeinen zwar heftige, aber ähnliche Eigenschaften auf die genannten Pflanzen- und thierischen Stoffe, wie die Phosphorsäure.

Bei ihrer Auffindung hat man vorzugsweise den Umstand zu berücksichtigen, daß sie im vorher neutralisirten Verhältnisse zur Trockniß abgedunstet, und nun die Masse im Platintiegel mit Schwefelsäure unter Zutritt der Wärme zersetzt wird, wobei sich unverkennbar Fluor entwickelt, welches die bekannten ätzenden Eigenschaften auf mit Wachs theilweise belegten Glastafeln andeutet, so daß die durch jenes Gas zu ätzenden Stellen vom Wachse entblößt seyn müssen. Uebrigens werden bei der Destillation im kleinern Glasapparate die sich entwickelnden Dämpfe durch Angreifen des Glases, durch ihren Geruch u. s. w. sehr bald kenntlich machen. Eine Vergiftung mit derselben möchte unter die Seltenheiten zu zählen seyn. Dann wirkt sie ebenfalls auf die thierischen Stoffe, desorganisirend und zerfressend.

§. 45.

Die Kleesäure verdient noch eine besondere Berücksichtigung. Ihre, für den thierischen Organismus schädlichen Eigenschaften, sind erst neuerdings wiederum anerkannt. — Die concentrirten Lösungen derselben verhalten sich auf die mehr genannten thierischen Stoffe, ähnlich wie die Säuren im Allgemeinen.

Ich hatte Gelegenheit die ausgebrochene Substanz eines 11jährigen Mädchens, welches saures, kleesaures Kali verschluckt hatte, zu untersuchen, und fand, außer verschiedenen Nahrungsstoffen, noch eine beträchtliche Menge gelb-grünlicher Flocken, die ich für zersetzte Gallensubstanz bei näherer Untersuchung anerkannte.

Diese Letzteren suchte ich sorgfältig zu trennen, mit Wasser auszuspülen, und nun einer weiteren Prüfung dadurch zu unterwerfen, daß sie mit reinem flüssigen Kali, im Ueberschusse zugesetzt, gelöst wurden. — Schon von der Art der genossenen Substanz in Kenntniß gesetzt, wurde die flüssige Materie auch sogleich auf die Gegenwart der gebundenen Säure geprüft, nachdem das überschüssige Alkali mit weniger Essigsäure neutralisirt worden.

1) Vernehmlich wurde die gebundene Kleesäure durch den Niederschlag mit Kalksalz, so auch Kalkwasser, angedeutet. — Bekanntlich geschieht die Erzeugung des kleesauren Kalkes zur sichtbarlichen Wahrnehmung, momentan auch bei fast 10,000facher Verdünnung der Kleesäure; im weit größerem Verhältnisse der Verdünnung erst nach mehreren Stunden. Der so erhaltene Niederschlag liefert geglüht, kohlensauren Kalk.

2) Durch die Niederschläge mit Blei- und anderen metallischen Salzen. — So z. E. wird das salpetersaure Blei

auch bei einer 40,000fachen Verdünnung fast momentan angedeutet; bei höherer, nach längerer Zeit. — Ebenso, jedoch durch geringere Reaction, wird Quecksilberoxidul- und Silberoxidsalz dadurch angedeutet.

Die von den obengedachten Nahrungssubstanzen abfiltrirten Flüssigkeiten, so wie das Aussüßwasser, deuteten gleichermaßen sichtbarlich auf die Gegenwart der Kleesäure hin, die durch Kohle mehr entfärbt in ihrem gelösten Zustande sogleich mit Kalkwasser zur oxalsauren Verbindung gefällt wird. — Der Reaction stehen übrigens auch die mehrerwähnten Pflanzenabsude nicht im Wege, nur daß bei einigen der kleesaure Kalkniederschlag vielleicht gelblicher gefärbt seyn dürfte.

Daß man bei gerichtlichen Untersuchungen, besonders hier, das Gallensystem zu berücksichtigen hat, stimmt mit den Erfahrungen der Aerzte überein. Somit wird also die Wirkung der Kleesäure eine rein-chemische zu nennen seyn.

Vielleicht dürfte Oxalis acetosella L., in Uebermaß genossen, schädliche Wirkungen herbeiführen können. — Der ausgepreßte Saft dieser Pflanze bewirkt mit Kalkwasser sehr bald Trübungen, unter Erzeugung gelblicher Niederschläge.

Die im Obigen verhandelten Säuren sind als solche zu bezeichnen, mit welchen vielleicht im gewöhnlichen Leben Vergiftungen vorfallen dürften. — Obgleich einige andere Säuren des Pflanzenreichs, wohin Citronen- und Weinstein-Säuren zu zählen sind, schädliche Wirkungen äußern, so finden wir die Verhandlungen dennoch außer unserem Bereiche. Arseniksäure u. s. w. ist bereits im ersten Bande bedacht worden.

Eine besondere Berücksichtigung verdient jedoch die meistens nur in Händen der Chemiker oder Pharmaceuten sich befindende Blausäure und ihre verwandten Stoffe.

§. 46.

Die **Blausäure** ist ein Gegenstand sehr wichtiger und dabei interessanter Untersuchungen. Obgleich, der Tendenz dieses Bandes zufolge, wir nur hauptsächlich die Art und Weise ihrer Ausmittelung berühren müßten, so kann ich dennoch auch nicht umhin, die außer diesem Bereiche liegenden wichtigeren Thatsachen, ihrer Geschichte zugehörig, zu berühren. — Die literarischen Berichte darüber sind zahlreich, insofern es die Bereitungsart anbelangt. — Eine sehr schätzenswerthe Abhandlung haben wir **Brandes** [1]) zu verdanken, welcher in derselben die meisten und wichtigsten Beobachtungen rc. zusammengestellt hat.

Uebrigens ist es bei Untersuchungen allerdings von Interesse, sich eine Uebersicht der Bereitungsarten eigen zu machen, um wenigstens, wenn es möglich war, den Grad der Stärke einer vorgefundenen Blausäure zu bestimmen [2]).

---

1) Archiv des Apothekervereins. 2r Bd. 1s Hft. u. dergl.

2) Man findet hierüber noch manches, außer in der von **Brandes** vollführten Arbeit, in:

Buchners Repertorium	.	Bd.	11.	Hft.	1.	**Trautwein.**
Dasselbe	—	. —	11.	—	1.	**Buchner.**
Dasselbe	—	. —	12.	—	1.	**Schrader.**
Dasselbe	—	. —	„	—	„	**Schrader.**
Dasselbe	—	. —	„	—	„	**Krüger.**
Dasselbe	—	. —	„	—	„	**Trautwein.**
Trommsdorff's Journal		—	5.	St.	2.	**Göbel.**
Berl. Jahrbuch	. . . .	—	7.	—	„	**Schrader.**
Schweigger's Journal	.	—	1.	Hft.	1.	**Giese.**
Dasselbe	—	. —	3.	—	3.	**Grischow.**
Hufeland's Journal 1820	. . . .				.	**Schubarth.**
Harles Jahrbücher	. . .	—	3.	St.	2.	**Keller.**

Dann als ältere Abhandlungen:

Opuscula chemica etc. . . Vol. 2. . . **Scheele.**

§. 47.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen habe ich mit einer, nach der Brandes-Schraderschen Methode dargestellten Blausäure, unternommen, indem mir dieselbe mehr ein sicheres Verhältniß lieferte; übrigens ist bei der Ausmittelungsmethode ein gerade nicht zu abweichendes Verhältniß keiner besonderen Veränderung unterworfen.

Die Blausäure ist eine Substanz, die bei längerer Einwirkung auf manche organische Körper gleichsam modificirt wird, und desfalls oftmals nicht mehr auszumitteln ist, wenn der Körper erst nach Verlauf einiger Zeit der Section unterworfen wird. — Ihren Einfluß auf verschiedene Substanzen will ich namentlich in Nachfolgendem bemerken, jedoch zuvor noch erinnern, daß die Ausmittelung derselben, nach der von Brandes und Aschoff [1]) neuerdings wiederum beschriebenen Methode, befolgt wurde.

Diese besteht nämlich darin, die Blausäure haltige Flüssigkeit mit Aetzkali zu übersättigen, und sodann mit Chloreisenlösung im Uebermaße zu versetzen, wobei dem vorhandenen, im Wasser verbreiteten braunen Niederschlage, nach und nach tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt wird, bis derselbe (als Eisenoxid) gelöst erscheint, und nun eine bläuliche Flüssigkeit zurückbleibt (bei stärkerem Verhältnisse der giftigen Sub-

---

Beiträge zur Geschichte ꝛc. 1809. . . . Ittner.
Annales de chimie. Août 1815. . . . Gay-Lussac.
Dann ferner die Arbeiten Vauquelin's, von Buchholz, Rochiquet u. s. w., die wir meistens noch in historischer Beziehung erwähnen wollen. Ich möchte der Brandes-Schraderschen Methode (S. Archiv B. 2. Hft. 1.) den Vorzug verleihen. —

1) S. Archiv des Vereins. Bd. 12. Hft. 1. S. 82.

stanz eine dunklere blaue) welche, nach einigen Stunden Ruhe, mehr an Intensität zunimmt, und sodann einen flockigten Niederschlag von Berlinerblau absondert. — Ueber andere Methoden weiter unten.

§. 48.

Wein, Theeinfusum, die mehrgedachten Pflanzenabsude, Kaffeedekokt, Osmazome, Galle, Eiweiß, Eigelb, Milch u. s. w., wurden, hinsichtlich ihrer Einwirkung auf Blausäure, erforscht, und zwar Anfangs in einem sehr verdünnten Zustande der Letzteren, da dieselben, in einer größeren Menge angewandt, bei ihrer unmittelbaren Einwirkung auf einige der genannten Stoffe, wie bei dem Eiweiße, Milch, Eigelb, ein momentanes Gerinnen veranlaßt, und hier zur größeren Sicherheit die von Lassaigne (weiter unten) angegebene Methode, zuerst zur Destillation zu schreiten, ausgeführt werden müßte. —

a. Einige Tropfen Blausäure (nach Brandes-Schrader und Ittner) wurden zu 2 Unzen mäßig bereiteten Theeaufgusses gesetzt. — Es zeigte sich hier den Augenblick, und selbst nach längerem Stehen, noch keine Veränderung. Nachdem jedoch die Flüssigkeit mit wenig prädominirendem Aetzkali versetzt, und demnächst das Eisensalz hinzugesetzt wurde, erfolgte sogleich eine schwärzliche Trübung mit sich ablagerndem Niederschlag, wobei hinzugesetzte Schwefelsäure keine Aufhellung desselben veranlaßte und überhaupt die ganze Masse ein schwärzlich-dunkeles Ansehen behielt. —

b. Der Absud von ungebranntem Kaffee, mit weniger Blausäure versetzt, (im obigen verdünnten Verhältnisse) und nach jener Methode behandelt, ließ sehr bald durch den Zusatz der Schwefelsäure eine bläuliche Färbung

bekunden, welche mit einem voluminösen (von Kaffee herbeigeführten) Niederschlage, begleitet war. —

c. Die Pflanzenabsude von Petersilien, Knoblauch, Zwiebeln, gaben ähnliche Erscheinungen zu erkennen. Es war mehr oder weniger bei längerem Stehen der characterische blau gefärbte Niederschlag zu erkennen. —

d. Rheinwein (weißer) erhielt eine schwärzliche, durch größeren Zusatz von Schwefelsäure mehr ins bläuliche sich neigende Färbung. —

e. Eiweiß, in geringerer Menge und mit einigen Tropfen (ʒij des Ersteren und 4 Tropfen Blausäure in ʒj Wasser) sehr verdünnter Blausäure versetzt, zeigte keine bemerkbare Einwirkung. Es wurde nun etwas prädominirend, Aetzkali zugesetzt, und hierauf die Chloreisenlösung, wobei sich ein voluminöser bräunlicher Niederschlag abschied, der bei der Lösung mit Schwefelsäure einige Flocken durch Zersetzung des Eiweißes trennte, die nach und nach intensiv blau gefärbt wurde, so wie auch die überstehende Flüssigkeit. — Wurde die wäßrigte Blausäure im unverdünnten Zustande unmittelbar zum Eiweiße gesetzt, so erfolgte ein Gerinnen des Letzteren unter weißen Flocken, die sich in beträchtlich zugesetzter Aetzkalilösung nur theilweise und schwer zu lösen schienen, und nach der Methode zur Ermittlung der Blausäure behandelt, größere Flocken abschieden, die stets dunkelblauer gefärbt waren, als die Flüssigkeit selbst. —

Uebrigens ist zu bemerken, daß stets bei den genannten, wie auch nachfolgenden Versuchen, der eigenthümliche Geruch nach Blausäure vorherrschend war, selbst dann, wenn schon die Reaction aufhörte. —

f. Osmazome, Bouillon, standen der Empfindlichkeit des

Reagenzes nur in so weit entgegen, daß die Intensitä der Färbung erst etwas später erschien als gewöhnlich. —

g. Galle und Picromel mit ansehnlicher Menge Blausäure für sich versetzt, bewirkten flockige Niederschläge. — Wird hier Aetzkali im Ueberschusse zugesetzt, so lösen sich dieselben, und es erfolgt, wie bekannt, wiederum durch das Eisensalz ein brauner Niederschlag, wobei jedoch auch Schwefelsäure wiederum diesen Letzteren löst, aber von Neuem die Trennung des Gallenstoffes veranlaßt, der zuerst grünlich, sodann eben so wie die Flüssigkeit durch den Gehalt der Blausäure blau gefärbt wird, und über welchem sich weiterhin das Berlinerblau ablagert. —

h. Die Milch wird bei gelinder Wärme durch Blausäure coagulirt. Die sich über den abgeschiedenen Käsestoff aufhellende Flüssigkeit, deutet jedoch, nach bekannter Methode behandelt, durch die blaue Färbung ihren Gehalt an, und selbst nach einiger Zeit wird der flockigte Niederschlag mehr blau gefärbt werden. —

i. Eigelb liefert ähnliche Resultate, wie beim Eiweiße erörtert wurde, jedoch ist nur die sich mehr ins Grüne neigende Farbe zu bemerken, sich erzeugend durch Vermischung des Berlinerblau's mit dem Eigelbe, wenn die Methode mit Kali, Eisensalze und Schwefelsäure befolgt war. Uebrigens muß zur Aufschließung des Anfangs mit Bleisäure coagulirten Eigelbes eine größere Quantität flüssiges Aetzkali angewandt werden. Das Eigelb hat stets ein Bestreben, wiederum galaktinöse Massen zu erzeugen, namentlich nach längerer Berührung mit der Luft. —

§. 49.

So wie nun, wie bereits oben angedeutet wurde, nach ei-

ner augenblicklichen, und auch mehrstündlichen Vermengung der liquiden Blausäure mit den genannten fremdartigen Substanzen, stets bei einer 2000fachen Verdünnung dieselbe durch den Geruch noch stark dominirend war, und diese Organe weit empfindlichere Reaction ausüben, als die chemische Ermittelungsprobe, so wünschte ich zu erforschen, ob auch durch längere Einwirkung bei vielleicht statt findender chemischer Zersetzung, einem höheren Verhältnisse der Verdauung, Seitens der Blausäure, diese Letztere nach der von Lassaigne angegebenen Methode aufgefunden werden könne.

Zu diesem Zwecke vermengte ich dieselbe ungefähr zu 6 Tropfen mit 8 Unzen Flüssigkeiten, welche mehr oder weniger thierische und vegetabilische Stoffe enthielten, in einzelnen Phiolen, und ließ bei mittlerer Temperatur für sich die Einwirkungen von statten gehen. Nach Verlauf von 48 Stunden untersuchte ich den Inhalt der Gefäße, und fand:

1) Daß die Flüssigkeiten von einer leicht ins Säuerliche übergehenden Beschaffenheit, wohin mehl= und milchartige namentlich zu zählen sind, schon freie Säure erzeugt, und den specifischen Geruch nach Blausäure fast ganz eingebüßt hatten. —

Wurde diese Flüssigkeit bei stärkerer Verkittung im Glasapparate, unter Zusatz einer halben Unze Alkohols, einer gelinden Destillation, bis $\frac{1}{6}$ Theil der sämmtlichen Masse übergegangen war, unterworfen, so, daß während der Procedur der Kolben stets abgekühlt wurde, und nun weiter das Destillat, nach bekannter Behandlung mit Kali, Eisensalz und Schwefelsäure (auch Salzsäure) erforscht, so wurde die Gegenwart der Blausäure nur spurweise angedeutet. — Auch hier war der Geruch schon meist verschwunden. —

2) War Fleischbrühe die einhüllende Substanz, so auch mucilaginöse und ölige Mittel, nebst der Blausäure mit dem Wasser, in oben angezeigtem Verhältnisse verbunden, so war der Geruch unter oftmaligem Zutritt der atmosphärischen Luft noch nach mehreren Tagen zu unterscheiden, und auch das Destillat deutete auf einen größeren Gehalt der giftigen Substanz hin. —

3) Leicht zersetzend auf Blausäure erschien mir das Eiweiß, nämlich durch die Berührung während eines Zeitraums von mehreren Tagen. Ich habe durch den Weg der Destillation bei solchen Flüssigkeiten nur schon mehr bedeutendere Mengen derselben entdecken können. — Uebrigens muß bei der Destillation, um Verlust zu verhindern, vorsichtig Wärme angebracht werden, indem das Eiweiß sehr leicht ein Emporsteigen der Masse veranlaßt. —

4) Galle, im mäßigen Verhältnisse hinzugesetzt, zeigte ähnliche Resultate, wie bei 2) angeführt worden sind.

5) Blut wird durch Blausäure coagulirt und läßt nach oftmaligem Auswaschen mit reinem Wasser den größten Theil der Säure im freien Zustande. — Diese Flüssigkeit kann ebenfalls unter Zusatz von wenigem Alkohol, der Destillation unterworfen, nach ihrem Blausäuregehalte auf bekanntem Wege erforscht werden, jedoch muß genugsam Wasser und nur wenig Wärme vorhanden seyn, damit vielleicht noch hin und wieder beigemengtes coagulirtes, oder gelöstes Blut keine Zersetzung erleiden kann. — Wir werden auf diesen Gegenstand noch bei der Vergiftung specieller zurückkommen. —

Bei allen diesen Experimenten, zur Ausmittelung der Blausäure, ist es aber unumgänglich nothwendig, daß die Reaction nach gehöriger Zeit abgewartet werde.

§. 50.

Bei Untersuchungen des Inhaltes des Magens u. s. w., ist es daher besonders zu empfehlen, daß nach der vorhin erörterten Methode, die möglichst von den Speisen und andern Substanzen getrennten Flüssigkeiten stets einer Destillation bis zum gewissen Grade unterworfen werden. Uebrigens, so bald als möglich, um die flüchtige Säure zu erhalten, ehe die organischen Theile in Verwesung übergehen. Zu empfehlen ist auch die von Aschoff und Brandes (Siehe obige Abhandlung) citirte Methode über die möglichste Concentration der blausäurehaltigen Verbindung, da ebenfalls Staberoh fand [1]), daß eine zu verdünnte (hier ersuche ich den betreffenden Zusatz auf einer Beilage zu bemerken) Flüssigkeit nicht immer den Gehalt an Blausäure zu erkennen giebt. — Diese besteht nach Brandes darin, zuerst durch Destillation, wie oben erörtert worden, die Blausäure in der Vorlage zu erhalten, und nun zur Concentration mit Aetzkali zu behandeln, und demnächst von Neuem bis auf $\frac{1}{6}$ abzudestilliren, und den Rückstand in der Retorte nach bekannten Principien auf Blausäure, mittelst salzsaurer Eisenoxidlösung, so wie Schwefelsäure, zu prüfen [2]).

Da bei gerichtlichen Untersuchungen meistens nur in der Art mit verdünnten blausäurehaltiger Flüssigkeiten experimentirt wird, indem stets ein Antheil von Blausäure, entweder durch Verdunstung, oder durch den Gährungsproceß entweicht, so möchte in den meisten Fällen die oben citirte Methode in

1) Archiv für medic. Erfahrung von Horn, Nasse, Henke, Jahrgang 1825, Juli — August.

2) Weiter unten siehe über die Anwendung des Eisenoxidul — Oxidsalzes 2c.

Vorschlag zu bringen seyn, da, wie ich auch oben erörterte, in manchen Fällen bei Vermengung mit thierischen Substanzen Verluste herbeigeführt werden können. —

Gewiß wird die Ausmittelung stets problematischer, wenn der Körper bereits Spuren der Verwesung zeigt. —

§. 51.

Sind diese Letzteren vorhanden, so ist auch theilweise die Bildung des Ammoniaks vorauszusetzen, und dieses flüchtige Alkali ist allerdings, wie ich fand, wenn es Gelegenheit hat sich mit Blausäure zu verbinden, der Entdeckung derselben hinderlich, und gasförmig, besonders im Ueberschuß zugesetzt, scheint es selbst gleichsam eine Zerstörung dieser herbeizuführen. Daher auch wohl die kräftige Wirkung desselben bei Vergiftungen mit jener Säure. — Ich habe übrigens in verschiedenen Verhältnissen Blausäure mit Ammoniak vermischt, sowohl vor als nach der Destillation, und nach bekannten Principien die Ausmittelung des Destillates unternommen, jedoch stets war ich von dem Umstande überzeugt, daß das Aetzkali dieserhalb vorherrschende Eigenschaften besitze, und sich mit diesem Letzteren noch geringere Mengen der Blausäure auffinden ließen.

Ich habe, was noch als wichtiger Beitrag dienen mag, ebenfalls das schwefelsaure Eisenoxidul wirksam gefunden, namentlich, wenn dasselbe mit weniger Eisenoxidlösung versetzt wurde. Die besondere Wirksamkeit dieser Verbindung ward mir augenscheinlich bei der Prüfung verschiedener blausäurehaltigen Wasser, und zwar hier in einem bedeutend höheren Grade, als das Chloreisen wirkte. — Es wurden mehrere derselben, als Aqua laurocerari, Amygdalarum amarum etc., welche noch einige ölartig-fettige Theile beigemengt enthielten, zuerst mit Aetzkali übersättiget, und sodann schwefelsaures Eisenoxidul mit wenigen Tropfen salzsauren Eisenoxides hinzugefügt, wobei

ein schmutzig-grünlicher Niederschlag sich erzeugte. Sodann wurde nach und nach verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, und schon gleich beim ersten Zusatze blaue Streifen erzeugt, die bei größerer Menge der Säure schön lasurblau gefärbt erschienen und sich als Berlinerblau ablagerten. Einige Drachmen des Destillates lieferten sehr bemerkbare Resultate, wenn sie auch schon gleich mit der 6fachen Menge Wassers verdünnt wurden.

Diese Reaction wurde auch beibehalten, als das blausäurehaltige Wasser vorher mit andern fremdartigen Substanzen, wie wir oben bei der Hydrocyansäure erwähnten, einige Zeit verbunden geblieben war. Nur in jeder Beziehung war es schwierig, die Spuren derselben wiederum aufzufinden, wenn bereits der Proceß der Verwesung eingetreten war. Hierauf werde ich nachher nochmals zurückkommen.

Eine weit geringere Empfindlichkeit zeigte bei den blausäurehaltigen Wassern die oben erörterte Methode durch Anwendung des oxidirten Eisensalzes. — Während bei der andern noch bedeutende Niederschläge sich ablagerten, wurden hier nur bläuliche Farbennüancen erzeugt, die freilich durch längere Ruhe nach und nach, wiewohl einen weniger voluminösen Niederschlag abschieden. Es scheint, als wenn hier noch eine besondere Wirkung Seitens des Oxidulsalzes statt finde. Uebrigens schadet es der Reaction nicht, wenn vielleicht vom Aetzkali oder der Eisenverbindung etwas prädominirend hinzugesetzt wäre, indem doch anfangs schon blausaures Eisen erzeugt wird, und die später hinzugesetzte Schwefelsäure sowohl das Kali, als auch Eisenoxid vollkommen neutralisirt, unwirksam macht, und die Abscheidung des blausauren Niederschlages befördert.

§. 52.

Um noch einmal auf den Punct der Verwesung zurückzukommen, wollen wir auch der Versuche von N. Brandt in

Hamburg erwähnen [1]), die ich ebenfalls wiederholte. Es heißt hier:

„Die Beobachtung, daß durch Blausäure vergiftete Körper sehr schnell in Fäulniß übergehen, habe ich ebenfalls bei einer Coluber natrix und Lacerta silvestris gemacht. Es zeigte sich hierbei, daß das Gift auf die mit rothem kalten Blut versehenen Thiere nicht so energisch wirke, wie bei warmblutigen. Ich gab der Schlange z. B. 60 Tropfen guter und frisch bereiteter Ittner scher Blausäure, ehe sie vollkommen starb. Nach acht Stunden schon trat die Fäulniß ein, obschon ich die getödteten Thiere in einen Cylinder gesetzt hatte, welcher Weingeist von 40 pCt. Gehalt enthielt." So weit nach Brandt. —

Mir wurden ähnliche Resultate zu Theil, als ich einige Amphibien mit jenem Gifte hinopfere, und ich möchte daher wohl die Vermuthung fest stellen, daß bei den oben genannten Versuchen, nämlich der Verbindung mancher thierischen Materien mit der flüssigen Blausäure, diese Letztere zum größten Theil als Ursache des so raschen Verwesungsprocesses betrachtet werden kann, mithin auch bei der muthmaßlichen Modification der Blausäure, der herbeigeführte Verlust die Schwierigkeiten der Entdeckung derselben vollkommen zu begünstigen im Stande ist.

§. 53.

Da in therapeutischer Beziehung auch bei den Vergiftungen mit Blausäure das Blut eine wichtige Rolle spielt, so unterließ ich nicht auch hier auf chemischem Wege Versuche mit

---

1) Brandes Archiv des Apothekervereins rc. Bd. 12. Hft. 1. Ferner auch: Jäger über Wirkungen der Blausäure rc. in Meckels Archiv. 1826. 2.

anzustellen. — Diese Substanz wird sehr bald, sowohl an der gasförmigen als liquiden Säure, mit schwärzlicher Nüance gefärbt, und nach Verlauf einiger Tage schien mir der Geruch schon verschwunden zu seyn.

Ich stellte unmittelbar nach der Vermengung mit liquider Hydrocyansäure und dem Blute (einen Theil derselben zu 200 Theilen des Blutes im warmen flüssigen Zustande) mit der mehr dunklen und schwärzlich gewordenen Masse dahin Versuche an, daß ich dieselbe nach Lassaignes Methode mit Alkohol der Destillation unterwarf, und das Product derselben (weniger wie gewöhnlich überdestillirt, um die Zersetzung des thierischen Stoffes selbst zu verhüten) auf bekannte Weise, jedoch mit Eisenoxidul — Oxid — u. s. w. prüfte. Ich war noch vollkommen im Stande, die Spuren der Blausäure als vorhanden zu beweisen. — Uebrigens möchten Untersuchungen dieser Art nur dann zu berücksichtigen seyn, wenn entweder durch gasförmige oder liquide Blausäure bei unmittelbarer Berührung mit dem Blute eine Vergiftung entstehen sollte. — Hier ist aber auch besonders die erstere Form der Säure nur vorzugsweise wirksam. — Uebrigens sind bei Obductionen die Resultate dahin ausgefallen, daß, wenn nicht unmittelbare Vergiftung durch das Blut statt fand, oder die gasförmige Blausäure mit jenem in Circulation gesetzt wurde, sich keine Spuren im Blute vorfinden ließen, wenn auch gleich bei der Vergiftung durch die Verdauungsorgane die Venen von schwärzlichem, dicklichem Blute strotzten [1]). Selbst wenn durch Circulation mit dem Blute der Tod erfolgte, möchte es dennoch wohl immer problematisch bleiben, da nur eine so geringe Menge der Blausäure nothwendig

1) Siehe auch neuerdings Aschoff in Brandes Archiv Hft. 1. Bd. 12.

war, die Gegenwart derselben sicher zu bekunden. Es ist außerdem eine Thatsache, daß dieser Stoff nach mehrstündiger Verbindung mit der Blausäure, gleichsam eine theilweise Absorbtion des bittermandelähnlichen Geruches veranlasst. —

§. 54.

Die Versuche, mit Hülfe der Kupferlösung die Gegenwart der Blausäure zu beweisen, rechne ich zu den secundären, da hier nie die Reaction erwartet werden kann, wie bei der Einwirkung des blausauren Eisenkalis auf Kupfersolutionen. [1]) Es muß immer ein gewisses Verhältniß von Eisenlösung der (salpetersauren) Kupferverbindung hinzugefügt werden, um die zu erwartende Empfindlichkeit der beiderseitigen Prüfungsmittel wirklich bestätiget zu sehen, und dieses erschwert schon den Gang der Untersuchung. Außerdem fand ich auch, daß die Hydrocyansäure, in Verbindung mancher fremdartigen Körper (wo das gelöste Eisensalz noch immer activ erscheint), mit den Kupfersalzen nicht die gewünschten bräunlichen Niederschläge herbeiführte. —

§. 55.

Denen von Schrader [2]) neuerdings unternommenen Versuchen, müssen wir noch eine besondere Berücksichtigung widmen. Sie führen uns auf einige interessante Beobachtungen, früherhin von Vogel angestellt, zurück, und reihen sich an manches Obengesagte mit Recht an. —

Vogel [3]) führt den Umstand an, daß man das ätherische

---

1) Vergleiche auch Dulk Ph. S. 150.

2) Beleuchtung einiger Fragen über die Blausäure in dem ätherischen Oele der bittern Mandeln. Von Schrader, Berlin. Jahrb. 27. Jahrgang. 2. Abtheilung.

3) Schweiggers Journal. Bd. 2. S. 119.

bittere Mandelöl von aller Blausäure befreien könne, und daß dieses sodann noch schädliche Eigenschaften auf den thierischen Organismus auszuüben im Stande sey. —

Die Befreiung von der Blausäure wird folgendermaßen vorgenommen. Eine Drachme Oel wird mit zwei Drachmen Aetzkalilauge mehrere Stunden lang geschüttelt, und dann aus einer kleinen Retorte destillirt. Das Oel ging nebst dem Wasser der Kalilösung farbenlos und durchsichtig über und sank im Wasser zu Boden. Der Rückstand in der Retorte reagirte auf Blausäure. Das übergegangene Oel nochmals mit Kalilauge behandelt, destillirt, und der Rückstand auf Blausäure geprüft, gab keine Spur derselben zu erkennen. Es war daher das Oel frei von jener, und zeigte, mehreren Versuchen an Thieren zufolge, die tödtlichsten Wirkungen. —

Nach diesen von Vogel citirten Beobachtungen würde daher das ätherische Oel nicht geradezu bloß dem Gehalte an Blausäure seine tödtlichen Eigenschaften verdanken, obgleich diese eine Vermehrung derselben zu bewerkstelligen vermag. —

§. 56.

Wir haben, wie oben erwähnt, die schätzenswerthe neuere Abhandlung von Schrader erhalten, von welcher wir einen Auszug zu liefern uns berechtiget fühlen, soweit es unserm Zwecke entspricht. Vogel, Robiquet, Bahlmann, Grischow, Stange haben beobachtet, wie das ätherische Oel der bittern Mandeln in der Berührung mit der atmosphärischen Luft, oder dessen Sauerstoffgehalt, crystallinische Benzoesäure zu erzeugen im Stande ist, und wie bei der Behandlung des ätherischen Oeles mit Kali, Baryt und Quecksilberoxid dennoch, wenn muthmaßlich die Blausäure abgeschieden seyn konnte, der wässrigte Rückstand noch stets mehr oder minder mit dem eigenthümlichen Geruche inprägnirt war, obgleich der-

selbe auch bei der Behandlung mit Eisen kein Berlinerblau mehr erzeugte, also keine freie Blausäure andeutete. — Dieses rückständige Fluidum fand nun namentlich Vogel noch als giftig wirkend für den Organismus. —

§. 57.

Es wäre dies also ein für die Toxicologie sehr wichtiger Fall, angenommen, daß ein Antheil Blausäure versteckt bleiben konnte. Robiquet glaubt außerdem, daß ein schädlich wirkendes stickstoffhaltiges Princip des ätherischen Oeles zurückgehalten werden könne, eine Ansicht, die mehr außer dem Bereiche unserer Verhandlung liegt. —

Schrader's Versuche gehen dahin aus, daß die kräftigen Mittel, die man in Anwendung setzen müsse, um die gänzliche Entfernung der Blausäure zu veranlassen, verschiedenartig seyn könnten. —

So müsse zuerst das mit Wasser verbundene ätherische Oel der bittern Mandeln genugsam mit Aetzkali behandelt werden, und zwar wiederholt, wobei jedoch nie ein Verschwinden des eigenthümlichen Geruches statt findet.[1]) Es kommt ferner nach Schrader auch auf die Beschaffenheit des Eisensalzes beim nochmaligen Zusatze zur Trennung der Blausäure an; auch hier ist der Umstand, mit welchem ich abermals übereinstimme. — Der Verfasser schlägt vor, salzsaures Eisenoxidul anzuwenden, welches in Berührung mit der Luft schon gelblich geworden war, also die Verbindung des Eisenoxid-Oxiduls. — Ein ähnliches Verhältniß wie schwefelsaures Eisenoxidul, bereits theilweise gelbes Oxid ablagernd. —

Bei der Behandlung einer künstlichen Blausäure, hat man

1) Eine Beobachtung, die auch sich mir wiederholt bestätiget hat, trotz des so prädominirenden Zusatzes vom Aetzkali. —

nach Schrader schon bei der ersten Prozedur dieselbe weggenommen, und bei den blausäurehaltigen Oelen oder Wassern, werden sich höchstens bei der dritten kaum Spuren der Hydrocyansäure dadurch vorfinden (obgleich jedoch immer noch ein unverkennbarer eigenthümlicher Geruch prädominirend bleibt), daß keine Berlinerblau-Bildung mehr statt fand. —

§. 58.

Als ein zweites Mittel, die Blausäure (jedoch auch ohne vollkommene Geruchlosigkeit der rückbleibenden Flüssigkeit) aufzunehmen, schlägt Schrader das rothe Quecksilberoxid vor, welches unmittelbar der Flüssigkeit zugesetzt wird. — Er sagt davon, es könne bei gehöriger Umsicht mittelst desselben ebenfalls die Blausäure so weit weggeschafft werden, daß die rückständige Flüssigkeit kein Berlinerblau mehr erzeuge. Zu sechs Unzen des nach der Pharmacopoea borussica bereiteten bittern Mandelwassers hatte Schrader einhundert Gran Oxid, selbst nach kalter Behandlung und guter Umschüttelung während zweier Tage nöthig, um die zu trennende Blausäure wegzuschaffen. —

§. 59.

Als ein drittes Mittel betrachtet der Verfasser die salpetersaure Silberlösung, welche jedoch den vorhin genannten, seiner Versicherung zufolge, nachsteht. — Besonders wenig entsprechend waren die Untersuchungen bei den blausäurehaltigen Wassern, indem bei mehrmaliger Behandlung mit jenem Silbersalze, dennoch in der rückständigen Flüssigkeit noch Hydrocyansäure zurückbleibt, welche, abdestillirt und mit Eisen behandelt, noch reichliche Quantitäten von Berlinerblau erzeugte. Das Silber hatte daher nicht alle Blausäure aufgenommen. —

§. 60.

Schrader ist der Meinung, daß, da die Anwendung der

oben genannten drei Mittel schon eine gewisse Stufe, hinsichtlich der Empfindlichkeit der Prüfungsmittel liefert, auch wohl noch ein Reagens entdeckt werden könnte, welches im Stande sey, die Hydrocyansäure selbst vollkommener aufzunehmen, als das Eisen auf die besonders vegetabilisch blausäuren Flüssigkeiten ausübt. Es läßt sich nach ihm, da der Geruch noch immer vorhanden bleibt, entweder das blausaure Oel von einem Theile der Blausäure oder eines dieser bildenden Bestandtheile gar nicht trennen, oder es muß noch ein solches Trennungsmittel aufgefunden werden. —

Das Wasser und ätherische Oel, noch nach Blausäure riechend, jedoch so der Behandlung unterworfen, daß die Berlinerblauerzeugung nicht mehr statt fand, wurde hinsichtlich seiner schädlichen Eigenschaften auf den Organismus erprobt, und hier bei weitem nicht der Erfolg, wie bei der reinen Blausäure, wahrgenommen. Dieses könnte zu dem Schlusse Veranlassung geben, daß die rückbleibende verdünnte Blausäure entweder eine gewisse Modification erlitten haben kann, oder auch so fest mit dem Oele verbunden seyn mag, daß kein chemisches (bekanntes) Agens im Stande ist, eine Befreiung derselben zu veranlassen.

§. 61.

Schließlich liefert der verewigte Verfasser noch eine Uebersicht, in Vergleich reiner Blausäure und vegetabilischer blausäurehaltiger Destillate. Er bereitete eine Blausäure nach Ittners Vorschrift, und wählte statt der Schwefelsäure die Phosphorsäure, indem eine Unze fein zerriebenen blausauren Eisenkalis mit 2 Unzen Phosphorsäure von 1,130 sp. G. genau vermischt, und sorgfältig (mit bekannter Vorsicht) destillirt wurde, bis der Rückstand nur noch feucht ist. Das Destillat wird dann abgenommen und gewogen, und so viel Alkohol hin-

zugesetzt, daß 6 Unzen als Totalgewicht übrig bleiben. Bei 14° R. besaß diese Säure ein sp. G. = 0,915. —

Dann wurde zu den Gegenversuchen ein Bittermandelwasser so bereitet, daß 24 Unzen möglichst fein geriebene und durch ein Sieb geschlagene bittere Mandeln mit 4 Unzen Weingeist von 0,840 sp. G. und 120 Unzen Wasser sorgfältig zur Emulsion angerieben, in eine gut verschlossene Flasche gethan, eine Nacht hingestellt, und 24 Unzen Flüssigkeit abdestillirt wurden.

Diese Flüssigkeiten verhielten sich folgendermaßen:

1) Hundert Gran der Blausäure gaben, mit Eisen behandelt, 4 Gran Berlinerblau. —
2) Eine ähnliche Menge zersetzte 8 Gran rothes Quecksilberoxid. —
3) Eine ähnliche Menge lieferte mit der Silberauflösung 8 Gran Silberniederschlag. —
4) 6 Unzen Bittermandelwasser gaben mit Eisen behandelt, 10 Gran Berlinerblau. —
5) Eine ähnliche Menge zerlegte 20 Gran Quecksilberoxid. —
6) Eine ähnliche Menge lieferte mit der Silberlösung nur 3 Gran Silbercyan; woraus also nochmals die geringere Reaction des Silbersalzes bei dem Destillate zu ersehen ist. —

Diese letzteren Beobachtungen mögen hauptsächlich bei gerichtlichen Untersuchungen dazu dienen, ein gewisses Verhältniß der Verbindung anzugeben, besonders wenn es auf die quantitative (zwar stets schwerer zu ermittelnde) Menge der Blausäure ankömmt. —

Schließlich ersuche ich nochmals, die größere Wirkung des Eisenoxidul-Oxidsalzes wohl zu berücksichtigen. —

§. 62.

Die blausauren Salze möchten wohl selten als Gegenstände der Vergiftungen vorkommen, da sie in dem gebundenen Zustande der Blausäure mit bedeutend geringeren giftigen Eigenschaften begabt sind. Vielleicht könnten sie dann auch bei geringern Gaben schädlich wirken, wenn irgend eine Säure vorhanden wäre, die im Stande ist, eine Zersetzung des Salzes zu veranlassen, in welchen Fällen man jedesmal die Vorsicht zu beobachten hat, wie wir sie bei der Blausäure erwähnten. Das blausaure Quecksilber würde noch das am heftigsten wirkende seyn, da das Oxid schon an und für sich corrosive Eigenschaften zeigt. Im Falle einer Zersetzung dieses Letzteren hat man nun wohl den Punkt, die Auffindung des Quecksilbers (1. Band) so wie der Blausäure, zu berücksichtigen. —

§. 63.

Als Nachtrag zur Vergiftung mit Blausäure möchte ich auch noch die Beobachtungen des Herrn Lassaigne namhaft machen [1]). Es wurden hier vorzüglich folgende Fragen aufgestellt:

1) Ist es möglich, die Blausäure lange nach dem Tode in damit vergifteten und wieder ausgegrabenen Thieren zu entdecken? —

2) Lassen sich die organischen Extracte nach Art der Mineralgifte in denen in Fäulniß übergegangenen Eingeweiden ausgegrabener Thiere wiederfinden? oder: bleibt darin eine Spur zurück, welche für ihr Daseyn zeugen könnte?

Wir können die Beantwortung dieser wichtigen Fragen als eine Fortsetzung der früheren Versuche von Lassaigne betrachten [2]).

---

1) Journal de Chimie medicale 1826. December.

2) Annales de Chimie. XXII. 200 etc.

Es wurden zu diesem Ende die gewöhnlichen Hausthiere, als Hunde und Katzen, durch Blausäure getödtet, sodann die Leichen 24 Stunden hindurch aufbewahrt und nun an feuchten Orten der Erde vergraben. — Mehrere Wochen nach dem Tode, bei nicht zu weit vorgeschrittener Fäulniß, wurden die Körper ausgegraben und hierbei der Magen wie auch die nächsten Theile des Eingeweides den Versuchen unterworfen. Sie wurden zerkleinert und in einem Destillationsapparate mit Glashelm, unter Zutritt des Wassers, der Destillation unterworfen. Die durch die Fäulniß stickstoffhaltiger Substanzen stets sich erzeugende Menge ammoniakalischer Salze, führten jene Chemiker zu der Vermuthung, daß vielleicht die Blausäure an Ammoniak gebunden seyn könne, weshalb sie eine geringe Menge Schwefelsäure dem Wasser zusetzten, um die Blausäure im freien Zustande zu versetzen. —

Während der Destillation wurde die Vorlage mit kaltem Wasser umgeben. Das Destillat wurde zu verschiedenen Zeiten mit schwefelsaurem Eisenoxid und Kupferoxid geprüft, nachdem vorher etwas Alkali zugesetzt war, so auch auf die gebildeten Niederschläge ein geringer Ueberschuß von Salzsäure gegossen. Es schien indeß den gedachten Chemikern nicht möglich, die Gegenwart der Blausäure in den Cadavern nachzuweisen, welche beim Ausgraben bereits zum größten Theil in Fäulniß begriffen waren. Nach zwei oder drei Tagen, wenn die Temperatur der Atmosphäre keine zu große Zersetzung herbeigeführt hatte, gelang es eher. Nach acht Tagen war jeder Versuch zur Entdeckung der Säure vergebens.

Uebrigens ging aus ihren fortgesetzten Arbeiten hervor:

1) Daß wenn Thiere mit kleinen Mengen Blausäure vergiftet waren, durch chemische Mittel schon nach dreitägiger

Aufbewahrung des Cadavers an der Luft, keine Spur mehr darin entdeckt werden konnte.

2) Daß das Verschwinden dieser Säure nach längerer Zeit in den Eingeweiden seinen Grund in der Zersetzung derselben hat, welche unter diesen Umständen durch die Veränderung der thierischen Theile selbst begünstigt wird.

Dieser Punct stimmt vorzugsweise mit meinen oben gelieferten Ansichten über die Modification der Blausäure rc. überein.

3) Daß, sobald eine Vergiftung dieser Art nachgewiesen werden soll, die Untersuchung sobald als möglich beginnen muß, indem man sich dabei des angeführten Verfahrens bedient, welches den Umständen gemäß modificirt werden kann.

§. 64.

Die Anthrazothionsäure, Schwefelblausäure, möchte wohl in seltenen Fällen der Gegenstand gerichtlich-medizinischer Untersuchungen seyn. Vielleicht könnte dieselbe durch, noch nicht zu ermittelnde, Ursachen bei einer Verbindung des blausauren Gases mit Schwefel im Organismus gebildet werden.

v. Grotthuß[1]) Versuche mit dieser Substanz gehören namentlich der Chemie an. Dr. Sömmering hat Beobachtungen über die Wirkung der Schwefelblausäure auf den thierischen Organismus angestellt und gefunden, daß sie sehr schädlich wirke. Sie wirkt nachtheilig auf die Respiration, und in höherer Dosis erfolgt der Tod. Bei kleinern Quantitäten zeigt sie die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch den Harn wieder aus dem Körper weggeführt zu werden, wobei nach 24stündiger

1) Nämlich die vermittelst der Phosphorsäure aus dem anthrazothionsauren Kali durch Destillation erhaltene Säure.

Wirkung sie sich sowohl in diesem, wie auch dem Blute durch Reagentien entdecken läßt. —

§. 65.

Ich habe, was die Ausmittelung anbelangt, sowohl mit der freien Säure als auch mit dem anthrazothionsauren Kali eine Reihe von Versuchen angestellt. —

Es ist bekannt, daß die gebundene Säure ungemein auf die vollkommen oxidirten Eisensalze wirkt, und hier noch bei einer Verdünnung = 20,000 röthliche Färbungen, jedoch in den geringeren Verhältnissen nur hyazinthrothe Niederschläge, erzeugt werden. Ich habe das Verhältniß zu andern fremdartigen Stoffen erforscht, und die kräftige Reaction überall bewährt gefunden, nur wird beim Zusatze des Rothweins der Niederschlag des anthrazothionsauren Eisenoxides mehr bräunlich und beim Theeaufgusse mehr schwärzlich gefärbt. Es gehen hier einige Stoffe dieser Körper mit jenem Niederschlage Verbindungen ein. —

§. 66.

Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man darauf zu achten, wenn vielleicht Säure im freien Zustande angewandt worden, dieselbe sogleich mit Kali zu neutralisiren, und nun die bekannten Versuche weiter vorzunehmen. Ich habe die freie Säure verschiedenen Untersuchungen, indem ich sie nach Art der Blausäure mit manchen heterogenen Stoffen vermengte, unterworfen, jedoch nach mehreren Tagen in dem Destillate von Neuem die eigenthümliche Reaction mit Eisenoxidsalzen wahrgenommen, und zwar schien diese länger anzuhalten, als bei der Hydrocyansäure. —

Namentlich bewirken die sämmtlichen, nicht mit Gerbestoff und Gallussäure versehenen vegetabilischen Körper, in ihren

Absuden keine sichtbare Veränderung oder Hemmung der oben citirten Erscheinungen. —

Hornemann[1]) hat die Meinung aufgefaßt, daß vielleicht manche Vegetabilien diese Säure enthalten könnten, jedoch müssen dieses erst spätere Versuche mehr feststellen. Wenn sich dieser Umstand weiter bestätiget, so könnten wir jene Säure auch als dem vegetabilischen Reiche angehörig, betrachten.

§. 67.

Die **Mekonsäure**, Opiumsäure, verdient ebenfalls einer besondern Berücksichtigung. — Jedoch ohne mich an das Geschichtliche ihrer Entdeckung, Darstellung u. s. w. zu binden, als außerhalb der Tendenz dieses Werkes liegend, will ich nur das für die Toxicologie Bezug habende hier verhandeln. —

Um den Grad der Verdünnung, bei welcher dieselbe noch wirksam auf die Eisensalze [oxidirt salzsaures Eisen] erscheint, näher kennen zu lernen, wurde 1 Gran der reinen [aus dem mekonsauren Baryt mittelst der Schwefelsäure abgeschiedenen, und, nach verschiedenen Lösungen in Wasser, kristallinisch erhaltenen, nächstdem sublimirten] Mekonsäure, in 240 Gran Wassers gelöst, also, daß 1 Gran der Flüssigkeit $\frac{1}{241}$ Gran der Opiumsäure gelöst enthält. — Ein Gran dieser so verdünnten Lösung, bewirkte in einer Flüssigkeit, aus 2 Unzen Wasser und 1 Tropfen einer salzsauren Eisenoxidlösung, fast momentan eine bräunlich-rothe Färbung, die jedoch nach dem Zusatz von einigen Tropfen der Mekonsäure mehr in das kirschrothe, dem anthrazothionsauren Eisen verwandte, Farbenspiel überging. Auch das schwefelsaure Eisenoxidul erregte nach einiger Ruhe

1) Berliner Jahrbuch 1826, 28 Jahrg. 2 Abth. „das Senföl und dessen Schwefelblausäuregehalt."

eine, jedoch bei weitem nicht so starke, Färbung. Alles ohne sichtbaren Niederschlag. —

§. 68.

Ich werde weiter unten bei der Narcotine und dem Morphium noch Einiges über die Ausmittelung dieser Säure, so weit sie in Verbindung mit jenen Stoffen steht, verhandeln, und hier auch einige Beobachtungen anführen, wie sie sich zu andern heterogenen Körpern verhält.

1) In der Verbindung mit vegetabilischen, nicht Gerbestoff oder Gallussäurehaltigen Absuden, wird die Säure in jedem Verhältniß wie sonst, entdeckt werden können ohne Hinderniß. —
2) Mit Rothwein und Theeaufguß prädominiren stets die schwärzlichen Farben, späterhin Niederschläge ablagernd. —
3) Die Milch wird durch Mekonsäure und Eisenlösung zersetzt; es lagert sich nach längerem Stehen ein weißlicher Niederschlag ab, jedoch bleibt die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt. —
4) Eiweiß und salzsaure Eisenlösung bewirken schon einen flockigten, durchs Umrühren sich ins Fleischfarbene neigenden Niederschlag, wobei aber die abgeschiedene Flüssigkeit wasserhell bleibt. War jedoch nur im obengenannten Verhältnisse (so auch wie immer das salzsaure Eisensalz) die Mekonsäure gegenwärtig, so wird diese letztere stets mehr oder weniger röthlich gefärbt bleiben. Auch der Niederschlag enthält hin und wieder dunklere Färbungen. Aetzkalien dürfen hier zur Lösung nicht angewandt werden, da dieselben das mekonsaure Eisenoxid selbst zersetzen. —
5) Die Osmazome zeigt keine besondere Veränderungen, nur nach und nach durch Eisensalz schon einen Niederschlag absondernd. —

6) Die Galle im verdünnten Zustande bewirkt mit der Eisenlösung einen Niederschlag. Beim Zusatz von wenig Mekonsäure (und auch wenn diese vorher hinzugesetzt wurde) behält jener Niederschlag die mehr schmutzig gelbliche Färbung bei, jedoch ist die überstehende Flüssigkeit intensiv röthlich gefärbt. —

7) Mehrere Pflanzenschleime werden schon durch beide Stoffe einigermaßen zersetzt, wobei jedoch die eigenthümliche Färbung durch das mekonsaure Eisen prädominirend bleibt. —

8) Mehrere Salze in ihrer neutralen Verbindung sind der Auffindung der Mekonsäure nicht hinderlich. —

9) Desgleichen nicht schleimige Abkochungen, obgleich dieselben die Erscheinungen etwas später herbeiführen. —

§. 69.

Außerdem gehen die chemischen Eigenschaften der verhandelten Pflanzensäure dahin aus, daß sie im isolirten Zustande sehr schwierig, von dem anhängenden Extractivstoffe und andern fremdartigen Theilen des Opiums, zu reinigen ist. Sie kristallisirt aus der wässrigen Lösung in glimmerartigen Blättchen, ist selten im sublimirten Zustande sogleich als völlig rein zu bezeichnen, wie der säuerliche späterhin erfolgende bitterliche Geschmack genugsam bezeichnet. Wasser und Weingeist sind beide zwei Lösungsmittel der Mekonsäure, doch selbst die oftmalige Wiederholung dieser Procedur kann sie nicht gänzlich rein darstellen. Mit den bekannteren Kalien, als Natron, Kali, Kalk, Magnesia, erzeugt sie leicht lösliche Salze, nur mit Baryt ein schwer lösliches, welche Eigenschaft Robiquet andern schwer trennbaren Stoffen, mit denen die Mekonsäure verunreinigt ist, zuschreibt. Das Verhalten der Eisenoxidlösungen ist uns bekannt, die Kupfersalze bewirken, so wie die löslichen Blei- und Silbersalze, hellgefärbte Niederschläge damit.

Diese hier angeführten Eigenschaften mögen bei dieser, derzeit noch nicht hinlänglich bekannten Substanz, nicht als überflüssig in Anspruch genommen werden. Ueber die Vergiftungen mit Opium weiter unten bei Morphine.

§. 70.

Die Fettsäure verdient einer besondern Betrachtung, da sie unter den Giften in der neuesten Zeit eine so wichtige Rolle spielt. Uebrigens ist auch die Litteratur derselben nicht unbedeutend.

Buchner hat in seiner Toxikologie diesen Gegenstand schon genau und mit Umsicht berührt. Es bleibt uns aber zur Aufhellung der Natur dieser Säure, die so manche Modification zu erleiden scheint, noch vieles zu wünschen übrig. Ohne Zweifel möchte man mit Fug und Recht behaupten können, daß die zeitherigen Beobachtungen über den giftigen und schädlichen Einfluß dieser Säure auf den thierischen Haushalt, nicht stets einer und derselben Art zugeschrieben werden können. Es ist ferner zu bedauern, daß wir hier noch Mangel an kräftigen Prüfungsmitteln besitzen, um diesen in der That oftmals sich als unwägbar zeigenden Stoff genau auffinden zu können. —

§. 71.

Es ist bekannt, daß wir verschiedene Arten von Fettsäure unterscheiden müssen, die Crellsche, als ein Product der Destillation oder Zerlegung des thierischen Fettes in seine bildenden Bestandtheile, und dann ferner die Thenard'sche, welche als ein kristallinischer Körper, durch besondere Operation, aus dem flüssigen Destillate (der Crellschen Fettsäure) abgeschieden wird. — Es wird nämlich hier dieselbe vom Oele befreit, dann mit Wasser verdünnt, und so viel gelöstes essigsaures Blei hinzugeträufelt, bis sich kein Niederschlag mehr erzeugt; der Niederschlag mit Schwefelsäure sodann versetzt, bis dieselbe prä-

dominirt, das Gemenge digerirt, dann das Flüssige vom nicht gelösten schwefelsauren Blei geschieden, und das Filtrirte abgedunstet, woraus nun oben genannte Kristalle anschießen. —

§. 72.

Daß die Crellsche Fettsäure von dem größten Theile der Chemiker nicht als eine Säure eigenthümlicher Art, sondern namentlich als Essigsäure mit brenzlicht-öligen Theilen verunreinigt, angesehen wird, und namentlich Thenard, Buchner rc. diese Meinung theilen, ist eben so bekannt, wie auch Berzelius die kristallisirbare Säure nur als eine verunreinigte Benzoesäure in Anspruch nimmt. Beide Säuren würden daher als Solche auch in unseren Verhandlungen verschwinden, wenn sich nicht in neuester Zeit dennoch noch manche characteristische Eigenschaften derselben offenbart hätten. —

§. 73.

Buchner hat in seiner Pharmazie (1. Auflage) S. 642, wo derselbe die Fettsäure verhandelt, und sie nur im rohen Zustande als unreine Essigsäure betrachtet, in einer Anmerkung gesagt:

„wenn Kerner und Witting neuerdings beobachtet haben, daß die sogenannte Crellsche Fettsäure, vorzüglich hinsichtlich ihrer Wirkung, von der Essigsäure sehr verschieden sey, so gilt dies wahrscheinlich nur von einer Auflösung einer noch unbekannten giftigen Substanz in Essigsäure."

Als Ursache der schädlichen Wirkungen sieht Buchner eine andere eigenthümliche Substanz (wovon weiter unten geredet wird) an. — Sie wirkt namentlich betäubend und reizend. —

§. 74.

Um mich von der Eigenthümlichkeit der Fettsäure zu überzeugen, oder vielmehr manche Versuche zu prüfen, hatte ich

auch denjenigen unternommen, daß eine solche Säure nach Crellscher Methode, möglichst vom Empyreuma gereinigt wurde, indem noch das saure Destillat mit Kalk neutralisirt, die Flüssigkeit mit thierischer Kohle behandelt, zur Trockniß verdunstet, nun mit Schwefelsäure destillirt, und so eine (wiewohl noch nicht ganz geruchlose) Essigsäure erhalten wurde. Ich mußte sie auch dafür annehmen, wie es die Eigenschaften auswiesen, und fand namentlich den Genuß nicht von schädlichen Folgen für den Organismus. Nach Verlauf von anderthalb Jahren, während welcher Zeit die Säure fest verschlossen in halb gefüllten Gefäßen aufbewahrt worden, fand ich sie bedeutend modificirt, denn:

1) Hatte sie einen unerträglichen stinkenden, empyreumatischen Geruch,
2) Einen ähnlichen Geschmack angenommen, und zeigte sowohl bei mir, wie auch von anderen Individuen genossen, der Gesundheit sehr nachtheilige Folgen, indem schon einige Tropfen Erbrechung, Beängstigung und Schwindel hervorbrachten; Zufälle, die durch Ammoniak wiederum gehoben werden konnten.

In chemischer Hinsicht fand ich durchaus keine besondere, sich von der Essigsäure unterscheidende Merkmale. Der Destillation bei mäßigem Feuer übergeben, und selbst nachmals im gebundenen Zustande mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, konnte doch nie, wie früher, eine totale Trennung der empyreumatischen (?) Stoffe von der Säure vorgenommen werden. Das zuerst übergehende Destillat hatte zwar den specifischen Geruch in höherem Maße, jedoch auch mehr concentrirte saure Eigenschaften.

Der Pyrokettäther, nach Buchner dargestellt, weicht bedeutend in seinen physischen Eigenschaften von der bezeichneten

Flüssigkeit ab, namentlich auch schon im Geschmack und Geruch. Ich habe Mehrere aus meiner Umgebung davon überzeugt, und fand mich veranlaßt, die Modification in dem Sauerstoff der Atmosphäre, welche das Glas dem Volumen nach zur Hälfte erfüllt hatte, zu suchen, und schlug vor, diese Säure mit dem Namen: „oxidirte Fettsäure," zu bezeichnen.

Zu gleicher Zeit habe ich verschiedentlich meine Ideen dahin abgegeben, daß ich diese oxidirte Fettsäure als wirkendes Princip im Wurst-, Fett- und Käsegift ansehe, übrigens auch im Letzteren noch, als zufälliger Bestandtheil, Hydrocyansäure vorhanden seyn kann.

§. 75.

Bevor wir einige Eigenschaften dieser Fettsäure (die wohl als ziemlich verbreitet angesehen werden dürfte) in Erwähnung ziehen, wollen wir vorher noch einen Blick auf die Kernerschen Arbeiten über diesen Gegenstand zurückwerfen [1]).

Das Werk wird das Geschichtliche u. s. w. näher darthun. Buchner sieht die Behandlung der Schweine selbst als Hauptursache der Entstehung jenes Giftes an, indem sie hier gar oft mit einer bereits in saure oder faulige Gährung übergegangenen Kost ernährt werden, welche nothwendig in ihrem Fette oder Blute eine vorherrschende Neigung zur Säurebildung hervorbringen muß. So auch scheint Letztere noch durch die Art und Weise der Zubereitung der Würste bedingt

---

1) Das Fettgift oder die Fettsäure, und ihre Wirkungen auf den den thierischen Organismus, ein Beitrag zur Untersuchung des in verdorbenen Würsten giftig wirkenden Stoffes, von Dr. Justinus Kerner, Oberamtsarzt zu Weinsperg rc. Stuttgardt, bei Cotta, 1822.

zu werden, kurz, das bereits bei dem lebenden Thiere modificirte Blut, geht späterhin sehr leicht zu dem uns bekannten Zustande über, selbst wenn die äußere Hülle (als fette Därme) den Zutritt der atmosphärischen Luft einigermaßen versperren wollte, und dieses geschieht bei der Räucherung. — Auch der Zusatz bei Bereitung der Würste erleichtert jene Säuerung.

Wohl zu bemerken ist der Umstand, daß bei bereits angegangenen, von dem Wurstgifte imprägnirten Würsten, häufig das Aeußere ohne Nachtheil genossen werden kann, jedoch der Genuß der innern Theile sehr schlimme Folgen nach sich zieht, namentlich diejenigen, in welchen Höhlungen vorhanden sind, als sehr verdächtig erscheinen. Diese verdorbenen Würste exhaliren aufgeschnitten, einen süßlich-säuerlichen, eiter- oder käseartigen Geruch, und verrathen sich außerdem durch eine stark saure Reaction.

Kerners Versuche über diese Säure erstrecken sich darauf, daß dieselben mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Säure mit Kali gesättigt, die Flüssigkeit abgedunstet, und zuletzt mit Schwefelsäure einer vorsichtigen Destillation unterworfen wird. Das Destillat, von einer strohgelben Farbe, besitzt einen eigenthümlichen, etwas stechenden Geruch und säuerlichen Geschmack. — Salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxid und salzsaures Quecksilberoxid, bewirken weiße Niederschläge, so auch essigsaures Blei, welches Letztere wiederum in Salpetersäure lösbar erscheint. Kupfersalmiak erzeugt mit dem sauren Destillate einen bläulich-weißen, ins Grüne schillernden Niederschlag; Brechweinstein eine weiße Trübung. Andere Prüfungsmittel zeigten keine bemerkenswerthen Erscheinungen an.

Kerner bezeichnet diese Säure mit verschiedenen Namen, Wurstgift, Leichensäure, Fettsäure, Thiersäure, Blutsäure, indem er glaubt, daß sie in ihren Eigenschaften mit der Säure über-

einstimmen, welche sowohl beim Ranzigwerden und bei der zerstörenden Destillation des thierischen Fettes und Blutes, wie auch bei der Seifenbildung und der Erzeugung des Leichenfettes unter Wasser u. s. w., entsteht.

Buchner machte schon die Bemerkung[1]), daß Kerner nicht auf chemischem Wege die Identität dieser Säure nachgewiesen habe, indem die, oben durch die bemerkten metallischen Salze erzeugten, Niederschläge wohl wahrscheinlich einem Gehalte von freier Salzsäure zugeschrieben werden müssen, indem das Küchensalz der Wurst eine Zersetzung durch die Schwefelsäure erleidet. Jedoch sey die giftige Substanz, ihrem Daseyn nach, auf physiologischem Wege sicher ermittelt, indem ferner die, durch Zersetzung des mit Kali gesättigten Wurstauszuges mittelst Schwefelsäure dargestellte, Säure, auf den thierischen Organismus eben so wirkt, wie die verdorbenen Würste selbst; dann ferner, daß die durch zerstörende Destillation des Schweinefettes erzeugte Säure, dieselbe Wirkung besitzt, und sodann eine eben so wirkende Säure erhalten werden kann, wenn Schweinefett mit Kalk saponificirt wird, und die erhaltene Kalkseife, mit Schwefel- oder Salzsäure einer Destillation unterworfen u. s. mehr. Kerner sieht übrigens in den Würsten die bekannte Säure, als an irgend ein Alkaloid gebunden, an.

§. 76.

Buchner hat eine Reihe interessanter Versuche über die Fettsäure und deren muthmaßliche Arten, angestellt, namentlich zuerst in dem Sinne, ob sie als solche zu betrachten sind.

Derselbe bediente sich sowohl des reinen, wie auch des ranzigen Fettes. — Es giebt bei der Destillation in der Vorlage

---

1) Dessen Toxicologie 1ste Auflage. Vorrede Seite XVII. u. s. w.

eine klare dickliche Flüssigkeit, die sich mit der Zeit röthlich färbte, saure Reaction ausübte und einen stechenden Geruch nebst Geschmack besaß, so auch durch die Exhalation sehr die Augen angriff. Durch das Schütteln mit Aetzkalilauge entwickelte sich die scharfe Substanz mit gleichsam vermehrter Heftigkeit. — Wurde das Destillat gegentheils mit verdünnter Schwefelsäure, oder einer andern geschüttelt, so verschwand der Geruch fast gänzlich, woher die Muthmaßung entstand, daß die flüchtige Substanz wohl eine basische Natur besitzen dürfte. Buchner fand ferner zur Bestätigung der oben gedachten Eigenschaften, daß, indem das ölige Destillat des Fettes mit ätzender Kalilauge einer Destillation unterworfen wurde, sich eine Flüssigkeit entwickelte, die einen stechenden nicht amoniakalischen Geruch besaß, und das durch Säure geröthete Lakmuspapier wiederum blau, so auch das Curcumapapier braun färbte, und mit Schwefelsäure ein zerfließliches neutrales Salz erzeugte, das ebenfalls schädliche Eigenschaften für den Organismus zu besitzen schien. Der Verfasser bezeichnet diesen Stoff mit dem Namen Pimelin. Die sogenannte Fettsäure wurde auf zweifache Weise aus dem Destillate geschieden, indem einmal das Destillat mit Barytwasser behandelt, und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure zersetzt wurde, so auch andern Theils, indem der Rückstand von der Destillation des sauren öligen Productes mit Aetzkalilauge mit Wasser verdünnt, ferner die damit erhaltene wäßrige Auflösung filtrirt, und mit Schwefelsäure einer Destillation unterworfen wurde. Dies saure Product schien mit Chevreuls Buttersäure übereinzustimmen. Vermittelst des Barytes wurde ein mit Wasser lösbares Salz dargestellt, und schien überhaupt nicht giftig zu wirken.

Die Buchnerschen Versuche liefern daher im Ganzen folgende Resultate:

1) Daß die Producte der zerstörenden Destillation des Fettes namentlich aus einer flüchtigen Basis und flüchtigen Säure bestehen.

2) Daß von diesen Ersterer schädlich wirkt, und die Angabe Kerners, als sey die Fettsäure in den giftigen Würsten als Ursache zu betrachten, eine Modification erleiden muß. —

Hier reihen sich nun die spätern Versuche an, denen zufolge er mit dem sauren Destillate eine eigenthümliche erzeugte Substanz, die er als Pyrofettäther bezeichnet, verbunden sieht, und derselben betäubende schädliche Wirkungen zuschreibt; übrigens, wie bereits oben gesagt worden, die Essigsäure als ein Product der Destillation mit auftreten läßt. —

Eine sich hier anschließende Reihe von Beobachtungen werden wir bei dem Artikel des Käsegiftes, und namentlich unter der Abtheilung der thierischen Gifte, weiter nachholen, wohin auch die neuesten Beobachtungen von Westrumb und Sertürner zu zählen sind. —

III. Einleitung

zur Untersuchung irgend einer Flüssigkeit auf eine beigemengte, dem Organismus schädliche, Pflanzensubstanz.

Es ist nicht zu leugnen, daß diese Art der Untersuchung eine der schwierigsten im Felde der Toxicologie ausmacht. Be-

denken wir im Voraus, wie sehr übereinstimmend sich die Pflanzenstoffe verschiedener Gattungen in chemisch-physiologischer Hinsicht äußern, und wie leicht dieselben im thierischen Körper, oder durch die Reactionen fremdartiger Substanzen einer Modification unterworfen werden können, so wird uns das Zweifelhafte (wenigstens für manche Fälle) von selbst einleuchten. —

§. 77.

Nur einige wenige Alkaloide, wie wir im Verlauf der Verhandlungen ersehen werden, besitzen in chemischer Beziehung solche Kennzeichen und Eigenschaften, daß sie ihrer Natur nach mehr evident ausgemittelt werden können. Hierher würden namentlich die Morphine, Narcotine, Brucine und Strychnine zu zählen seyn. Obgleich einige Reactionen übereinstimmend zu betrachten sind, so weichen dennoch wiederum Mehrere davon ab. Doch, wer kann in solchen Fällen, wo eine Vergiftung nur durch geringe Dosen bewerkstelligt wurde (und zwar, indem man Vorsicht berücksichtiget, um das Corpus delicti aus der Untersuchung selbst herbeizuschaffen, vielleicht auch Spuren von der angewandten Substanz selbst nicht mehr vorhanden sind), noch bei möglichster Genauigkeit dem Richter für die Wahrheit einstehen? Auch hier will ich nur die vermuthlich ungerechte Verurtheilung des Dr. Castaing ins Gedächtniß zurückrufen. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten oft bei Untersuchungen auf metallische Substanzen sich in den Weg legen, wie viel mehr nicht bei solchen, die durch den Einfluß des thierischen Lebens so leicht einer Veränderung unterworfen sind, oder gänzlich verschwinden. —

§. 78.

Wir haben Beispiele aufzuweisen, daß durch die Zerstörung der Lebensthätigkeit, mittelst solcher Substanzen, die zugleich als flüchtig und narkotisch bekannt sind, man selbst nach wenigen

Stunden des erfolgten Todes nicht im Stande gewesen ist, wenigstens eidlich das Corpus delicti zu erhärten, sondern man hat zu Vermuthungen seine Zuflucht nehmen müssen, die durch diese oder jene äußere Veranlassung mehr an Kraft gewannen. — Wer erinnert sich nicht hier an die zahlreichen Vergiftungen mit Blausäure, die oftmals schon eine Stunde nach dem Ableben des Individuums kaum eine bemerkbare Spur von der Natur des Giftes im Körper zurückließen? Eben so habe ich bemerkt, wie nicht nur die gedachte Säure, sondern auch andere, z. E. die Meconsäure, durch zufällig im Magen oder in den Contentis befindliche fremdartige Substanzen, dergestalt Modificationen erleiden können, daß das wahre Gift, seiner Natur nach, nicht mehr zu erkennen ist. —

§. 79.

Der Arzt muß hier vorzugsweise auf physiologischem Wege vorerst bemüht seyn, wenigstens die Natur des Giftes oder die Gattung, zu welcher es gezählt wird, zu erforschen. Wenn bei der Ausmittelung metallischer Gifte in den meisten Fällen das Gutachten des gerichtlichen Arztes demjenigen des Chemikers nachfolgen kann, um die Resultate mit größerer Evidenz festzustellen, so erfordert es bei der phytochemischen Untersuchung umgekehrt die Vorsicht, daß der Chemiker aus Aengstlichkeit zuvor das Urtheil des erfahrnen Arztes einholt. Es ist gewiß, daß hier mindestens ein Unterschied vorhanden ist, ob eine Pflanzensubstanz *narkotisch* oder *scharf* ihre Wirkungen äußerte. —

§. 80.

Die Erfahrung lehrt uns, wie unumgänglich nothwendig es sey, sogleich nach dem Tode und bei Wahrscheinlichkeit einer statt gefundenen Vergiftung durch Pflanzenkörper, die Obduction, und nach ihr die Untersuchungen vorzunehmen, wenn anders der

Proceß von einer gerichtlich-medicinischen Seite in Anspruch genommen wird. — Hier muß, was auch schon Orfila wiederholt in Erwähnung bringt, darauf geachtet werden, daß möglichst alle Indicia, die zur Evidenz eines Giftmordes führen können, in Anspruch genommen werden. Dahin würde nun folgendes zu zählen seyn:

a. Ob in dem Locale, wo der Mord freiwillig oder durch Andere verübt worden, noch irgend eine Spur des Giftes zu entdecken ist. Man muß hier sein Augenmerk auf Gefäße, Kapseln u. s. w. richten. —

b. Ob ferner das Individuum, im Falle des erfolgten Todes, auf der Zunge, dem Gaumen u. s. w. Spuren des genossenen Giftes zurückließ. Auch bei Untersuchungen unorganischer Stoffe ist dieser Punct zu berücksichtigen. So z. B. kam mir im practischen Leben ein Fall, betreffend die Zerstörung der Membranen durch Salpetersäure, vor, wo sich an den gedachten äußern Theilen, sehr bald die Spuren des fraglichen Giftes vorfanden.

c. Daß ferner die, vielleicht durch Erbrechen aus dem Magen fortgeschafften Substanzen, einer genauen Revision gewürdiget werden. Man muß auch hier sein Augenmerk darauf richten, die nach der Verdünnung mit kaltem Wasser, vermittelst des Durchseihens durch Leinewand von den flüssigen Antheilen getrennte Substanz so zu untersuchen, ob diese nicht vielleicht der Pflanzenmasse selbst angehöre, z. B. Theile der Wurzeln, des Krautes u. s. w. vorhanden waren, indem andere wesentlichere Bestandtheile, wie Pflanzenalkaloide und Säuren, schon mehr durch den Umstand ihres Gelöstseyns wirken, und für Erstere in der Regel bei erfolgter säuerlicher Gährung der im Magen

zurück-

zurückbleibenden Masse, die erzeugte Säure neutralisirend und lösend wirkt. —

§. 81.

Dieser Umstand hat mich auch dahin geführt, zu untersuchen, wie sich manche giftige rohe vegetabilische Theile bei ihrer partiellen Lösung in Wasser, Alkohol, und Letzteren dadurch mitgetheilten schädlichen Gemengtheilen, auf gewisse Prüfungsmittel verhalten. Dieser Punct ist namentlich in neuer Zeit noch wenig berücksichtiget worden. Man kennt zwar die Wirkungen, z. E. der Columbo u. s. w. in ihren Abkochungen oder Auszügen auf verschiedene Reagentien; doch war die Arbeit bisher mehr zum Nutzen der Pharmacologie unternommen, um im einfachen Zustande und auf schnellem Wege, das ächte Arzneimittel vom unächten unterscheiden zu lernen. Wenig oder fast gar nicht wurde das Problem gelöst, wie sich jene Extractionen zu den gedachten Prüfungsmitteln verhielten, wenn andere fremdartige Beimengungen zugegen sind. —

§. 82.

Dieses berücksichtigend, habe ich keinen Anstand genommen, hinsichtlich derjenigen Pflanzentheile, durch welche muthmaßlich sowohl im zerkleinerten rohen Zustande, oder mittelst ihrer Extractionen, eine Vergiftung statt finden kann, jene (wäßrigen und geistigen Auszüge) selbst zur vergleichenden Untersuchung zu ziehen, und sie bei den ihnen angehörigen resp. Pflanzenbasen zu verhandeln. — Denn die nahe liegenden Beimengungen eines Pflanzenkörpers, wohin der Extractiv-, Harz- u. Gerbestoff u. s. w. gehören, liefern nicht selten (auch wenn sie mit der giftigen Basis vereint auf den thierischen Organismus wirken) in ihrem gelösten Zustande ein Fluidum, das durch seine Eigenthümlichkeiten sich hinlänglich von andern unterscheidet, wenn namentlich im entgegengesetzten Falle durch die Auffindung

zweier (oder mehrerer) Alkaloide (oder sonstiger lösbarer schädlich wirkender Stoffe) die gegenseitige Reaction keinen bemerkbaren Unterschied ausweist, im Fall der Experimentator nur mit den reinen Alkaloiden die Untersuchungen zu beschließen hat. — So wird es schwer seyn, Delphinin, Solanin, Veratrin u. s. w. bei geringen Dosen, ihrer Natur nach, zu bestimmen. —

Die Untersuchungen der Upas-Gifte, des Upas tienté und anthiar, haben wir hinlänglich einen Beweis für das oben Gesagte geliefert. Ich habe, wie der Verlauf meiner Verhandlung über Strychnin zeigen wird, mit hinlänglichen Quantitäten dieser Gifte gearbeitet, und gefunden, daß sie beide Strychnin enthalten, jedoch andere Bestandtheile sie unterscheiden, wohin der Extractivstoff u. s. w. gehört. Die Reaction der chemischen Prüfungsmittel wird diesen Punct weiter aufhellen.

Schon das hier in der Einleitung Verhandelte wird ergeben, mit welcher Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit man die phyto-chemischen Untersuchungen zu leiten hat, und wie schwierig sie zu vollführen sind. —

III. Pflanzengifte.

Die Morphine verdient unter allen Pflanzenbasen, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, die meiste Berücksichtigung. — Wir können überzeugt seyn, diesen Stoff da vorzufinden, wo eine Vergiftung mit dem Opium geschah; obgleich dessen Trennung im reinen isolirten Zustande, wie uns wiederum die neuen Versuche mittheilen, in der That mit manchen Schwie-

rigkeiten verknüpft ist, besonders bei den geringen, mit fremdartigen Substanzen gemengten Quantitäten. —

§. 83.

Zuerst wollen wir das Opium an und für sich im Allgemeinen berücksichtigen, wobei ich auf meine obigen Verhandlungen über die Mekonsäure hindeuten will. — Die Erforschung jener Substanz, nach den älteren Principien, bestand meistens in dem specifischen durchdringenden Geruche, Geschmack und hauptsächlich den Symptomen, welche jener Körper auf den thierischen Organismus hervorbrachte. —

Erst mit der Entdeckung des Morphiums von Sertürner und Opians von Derosne wurde diesem Gegenstande mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und namentlich zuerst Hermbstädt in der Uebersetzung der Toxicologie von Orfila in einem Zusatze [1]), giebt eine Anleitung, wie der Opiumstoff aufzufinden sey, mit Berücksichtigung des Opiums als Substanz im Allgemeinen; dahin gehört:

1) Den specifischen Geruch des gelösten Opiums wahrzunehmen.
2) Die Bestimmung der Farbe vom Hellbräunlichen ins Dunklere hinein, nach dem Grade der Verdünnung des genossenen Opiums.
3) Durch das Verdunsten der (im Magen und in den Contentis) vorgefundenen Substanz bis zur völligen Trockniß im Wasserbade, um möglichst eine gegenseitige Zersetzung zu vermeiden, wobei der getrocknete Rückstand mit dem zwanzigfachen Gewichte vom absoluten Alkohol in einem

1) Dessen Werk. Bd. III. S. 174. ꝛc.

2) Vergleiche neuerdings über die Alkaloiden auch: „Schubarths Chemie" 1827. Wir finden hier eine Reihe trefflicher Beobachtungen zusammengestellt. —

gläsernen Kolben zum Sieden erhitzt, und die Flüssigkeit noch heiß der Filtration unterworfen wird, ob sich vielleicht nach dem Erkalten Morphium abscheidet.

4) Erhitze man den Rückstand zum zweiten Male mit Alkohol und filtrire die Flüssigkeit heiß, wobei sodann die geistige Flüssigkeit mit der Hälfte Wasser vermengt und der Alkohol abdestillirt wird. Hiernach sollte in der rückständigen Flüssigkeit, im Fall Opium vorhanden gewesen, Morphium und Mekonsäure zu entdecken seyn.

5) Um sich noch mehr zu vergewissern, wird gebrannte Talkerde dem Wasser zugesetzt, sodann die Masse anhaltend gekocht, und das Ganze zur Trockniß verdunstet, wobei der Rückstand reines Morphium und mekonsaure Talkerde enthalten wird, deren erster Bestandtheil durch die Behandlung mit siedendem Alkohol und nachheriges Krystallisiren abgeschieden wird, und ferner der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und salzsaurem Eisenoxide versetzt, die braunrothe Färbung die Gegenwart der Mekonsäure andeutet. — So ließe sich diese Letztere durch die Behandlung mit salzsaurem Baryt u. s. w. in concreter Form abscheiden.

Die Fortschritte der Chemie, seit jenen angestellten Beobachtungen, änderten das Verfahren in ein mehr Zweckmäßigeres um, da namentlich noch eine Reihe Alkaloide der Pflanzen entdeckt wurden, die im Allgemeinen den oben bezeichneten Eigenschaften des Morphiums nahe kommen, und es daher nothwendig war, speciellere Prüfungsmittel für jene Substanz zu entdecken. Die von Hermbstädt citirte Verbindung war auch nur (zufolge der neuesten Beobachtungen) als eine reine Ver-

bindung des mekonsauren Morphiums in Anspruch zu nehmen [1]).

§. 84.

Ehe ich die neuen Beobachtungen nachfolgen lasse, finde ich mich veranlaßt, noch Einiges über denselben Gegenstand aus Buchners Toxikologie zu entnehmen.

Derselbe schlägt vor, im Fall das Opium auch in nicht gerade unbedeutenden Quantitäten genossen war, die Excretion mit verdünnter Essigsäure zu digeriren, mit gebrannter Magnesia zu kochen, und zwar im Ueberschusse, um alles Morphium vollkommen aus der essigsauren Lösung zu fällen. Der erzeugte Niederschlag wurde dann ferner mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet, und sodann mit Alkohol gelinde gekocht, wobei das Morphium oder sonst ein anderes Alkaloid in Alkohol gelöst seyn wird. Um das Morphium als solches zu erkennen, wird die wiederholte Kristallisation desselben, so wie auch die Verbindung mit andern Säuren, aus der Form der erzeugten Salze vorgeschlagen.

Die Prüfung desselben auf die Augen eines Thieres und der dadurch bewirkten Veränderung ꝛc., möchte eine Einschränkung erleiden, da ähnliche Wirkungen auch von andern narkotischen Alkaloiden herbeigeführt werden.

Uebrigens wird beim Opium auch hier der Geschmack und Geruch berücksichtiget. —

In der neuesten Auflage der Toxikologie schlägt Buchner vor, die Masse durch Verdunsten zu concentriren, sodann mit

---

1) Recherches sur l'emploi des sels neutres etc. par St. Robinet.

Geigers Magazin für Pharmacie. März 1827. S. 218. ꝛc. Robinet hatte sich hier geirrt.

Alkohol in der Wärme zu behandeln und Alles zu filtriren. Man wendet nun zur Extraction verdünnte Essigsäure an, filtrirt und verdunstet langsam. Es wird das essigsaure Salz anschießen, und man erforscht die Natur nach ihm durch Geschmack, Versuche an Thieren, Behandlung mit Salpetersäure, die eine röthliche Färbung veranlaßt.

§. 85.

Ich habe über die Bestimmung einer Flüssigkeit an Opiumgehalt, durch die Entdeckung der Morphine, eine Reihe unten zu erwähnender Beobachtungen angestellt, und stets bei der Trennung des Morphiums eine gewisse Eigenthümlichkeit wahrgenommen, die nicht den bekannten narkotischen Principien zugeschrieben werden kann. — Zur bequemern Uebersicht werde ich sodann weiter unten die Hauptdata der Versuche, so weit sie bei Untersuchungen vorzüglich von Interesse sind, zusammenstellen und erörtern.

Sehr wichtige Versuche wurden uns auch in neuerer Zeit von Robinet [1]), Merks [2]), und hierauf Bezug habend von Geyer [3]) und Wittstock [4]) geliefert. Nach Wittstock werden 1 Theil gepulvertes Opium mit 8 Theilen Wasser, dem ¼ Theil conc. Salzsäure zugesetzt sind, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die Extraction abgegossen, und die Operation noch zweimal wiederholt. In den

1) Dessen angeführtes Werk.

2) Geyers Magazin. Bd. 13. S. 142.

3) Geyers Magazin. Mai 1827.

4) Vergleiche Berzelius Chemie 3te Aufl. III. 246. Herr Wittstock hat bekanntlich in Beziehung der Darstellungsmethoden reiner Alkaloide ꝛc. sich in der neuesten Zeit entschiedene Verdienste erworben, und ich verdanke diesem trefflichen Chemiker manche Belehrungen hierüber.

vermischten braunen Extractionen werden 4 Theile Kochsalz gelöst. Die milchigte Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, und es sondert sich ein brauner, käseartiger Niederschlag ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelblich gefärbt. Sie wird mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden digerirt, worauf man den Niederschlag abfiltrirt, mit ein wenig Wasser auswäscht und trocknet. Es wird dann mit Alkohol von 0,82 vollständig extrahirt, wobei der Rückstand eine Verbindung von mekon-, apfel- und phosphorsauren Salzen und Farbestoff ausmacht. Durch langsame Destillation des Alkohols verbleibt gegen $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$ gefärbtes Morphin, noch Narkotin haltig. Man löst es wieder in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt es, und dampft zur Kristallisation ab. Das Ganze gerinnt sodann zu einer federartigen Salzmasse, welche zwischen Leinewand oder Löschpapier stark ausgepreßt wird, wobei das mit der Säure nicht kristallisirende Narkotin in der Lauge abfließt. Ferneres Umkristallisiren reiniget das Morphium. —

Robinet lehrte uns die Darstellung des Morphiums aus dem Opium durch Extraction mit Salzlauge u. s. w., dem Analytiker von höherem, minder uns, von Interesse. Mehr wichtig ist der Umstand, daß das früher dargestellte Morphium eine Verbindung dieses Stoffes mit einem andern, dem Opian, ist. Merks und Geigers Versuche gehen hauptsächlich dahin aus, die von Robinet aufgefundenen Erkennungszeichen beider genannten Stoffe des Opiums zu bestätigen und zu erweitern.

Wir können nicht umhin, ferner hier der wichtigen Versuche mehrerer anderer Chemiker, namentlich des Lindbregson, Lassaigne, Dublanc, Vauquelin u. s. w. zu gedenken, die alle für unser Forum wichtig erscheinen. —

Berzelius hat in seinen Jahresberichten [1]) alles dieses näher auseinandergesetzt, und führt auch zugleich den Umstand einer zweckmäßigen Bereitung des Morphiums nach Hottot's Methode [2]) an, bestätiget durch Pasch in Stockholm. Es wird hier die Solution des Opiums in kaltem Wasser nach dem Filtriren verdunstet, und Ammoniak bis zur Sättigung der freien Säure hinzugefügt, wobei sich eine fettartige Materie abscheidet, die man trennt, und nun die klare Flüssigkeit nebst dem Abspülwasser des Fettes mit hinlänglichem Ammoniak behandelt, so lange noch ein starker Niederschlag erfolgt, welcher durchs Filtrum gewonnen, ausgesüßt und mit Alkohol (0,845) nebst Kohle gekocht wird, wobei sich nach dem Filtriren und Erkalten die Morphine abscheidet. Der letztere Gehalt derselben wird durch Destillation der Flüssigkeit getrennt.

Dieser Chemiker berührt ferner den Umstand, wie vielleicht bei beabsichtigten Vergiftungen, statt des Opiums, Morphinsalze angewandt werden könnten, da durch die Reaction der Mekonsäure im Opium auf Eisensalze, die Identität des Giftes mehr zu erweisen sey, dahingegen diejenige des Morphins schwerer. Es wird zugleich hierbei der bekannte Vorfall mit dem Dr. Castaing ins Gedächtniß zurückgeführt, wobei die Beweisgründe für die Anwesenheit des essigsauren Morphiums viel zu schwach gestellt waren. —

Die Arbeiten der französischen Chemiker gehen dahin aus, im Opium zwei kristallinische Bestandtheile anzunehmen, nämlich die Narkotine (krystallisirter Stoff des Derosne) und Morphine, von welchen Letztere vorzugsweise giftige Eigenschaften andeute.

---

1) 1823. S. 115. 1824. S. 169. 1826. S. 234. u. s. w.

2) Journal de pharmacie. P. X. p. 475.

Lindbergson hat eine Reihe Untersuchungen über das Opium angestellt, in welchem er zuerst die giftigen Eigenschaften der Narcotine erörtert, und der Morphine bloß betäubende zuschreiben will. Aus allen Arbeiten möchte so viel hervorgehen, daß beide Körper in ihrem reinen Zustande, stets das Gepräge des Giftigen führen. — Wir berücksichtigen dieses weiter unten. —

Zur Auffindung des Morphins haben wir verschiedene Methoden, zunächst der französischen Chemiker, zu erörtern.

Lassaigne[1]) schreibt vor, die Contenta des Magens und zwar die ausgebrochnen, zu sammeln, sie mit weniger Essigsäure zu versetzen, im Fall alkalische Reaction vorhanden ist, und mit essigsaurem Bleioxid (basischem) die thierische Materie zu fällen. Hierauf wird die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas vom zugesetzten Blei befreiet, und nach dem Filtriren der Rückstand eingedunstet, wobei sodann das Morphinsalz zurückbleibt. Es erscheint kristallinisch von bitterm Geschmack[2]) wird im gelösten Zustande durch Ammoniak gefällt, und mit Salpetersäure orangeroth gefärbt. Dieses sind die von Lassaigne angeführten Entdeckungsmittel.

Derselbe Chemiker konnte die Morphine nicht im Blute entdecken, selbst nicht bei einem Hunde, welcher zur Ader gelassen wurde, nachdem man ihm 12 Stunden vorher 36 Gran essigsaures Morphin in die Jugularvene eingespritzt hatte.

§. 86.

Eine andere Abhandlung des Herrn Blondeau[3]) enthält ebenfalls interessante Data über die Ausmittelung der gedachten

1) Annales de Chimie XXV. 102.

2) Doch nur im verunreinigten Zustande.

3) Journal de pharmacie etc. T. X. p. 126.

Substanz. Sie wurden von Herrn Lassaigne durchgeführt, (aus dessen Arbeiten entnommen) und Veranlassung gab die oben gedachte criminelle Streitfrage in Beziehung auf den Dr. Castaing.

Lassaigne untersuchte eine Flüssigkeit, welche ausgebrochen und mit essigsaurer Morphine versetzt war. Die filtrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig abgeraucht, sodann mit Weingeist von 85 p. c. behandelt, und hierdurch die meiste thierische Materie abgesondert. Der mit den auflöslichen Stoffen beladene Weingeist wird bis zur Extractconsistenz abgedunstet, sodann mit destillirtem Wasser, um die fettige Materie abzusondern, behandelt, die wässrigte Lösung filtrirt und langsam verdunstet, wobei sich am Boden der Abrauchschaale prismatische Kristalle erzeugten, welche durch ihren bittern Geschmack, der flockenartigen Abscheidung durch Ammoniak aus ihrer Lösung, und mit concentrirter Schwefelsäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre behandelt, namentlich durch den erzeugten Essiggeruch, sich als essigsaures Morphium auswies. Hiezu kam auch, daß mit concentrirter Salpetersäure eine orangerothe, in die Blutfarbe übergehende Färbung entstand.[1]).

Andere Versuche gehen dahin aus, daß der Magen, die Gedärme, das Herz und Blut einer Katze, die mit 12 Gran essigsaurer Morphine vergiftet worden, einer Untersuchung unterworfen wurden. Hier gab der Magen, nachdem er eine kurze Zeit mit destillirtem Wasser gekocht, und diese Abkochung den nämlichen Versuchen, wie oben beschrieben, unterworfen, durch

---

2) Ich werde weiter unten bei den Eigenschaften der Morphine und Narkotins anführen, wie Ersteres mit concentrirter Salpetersäure die schön roth-gelbliche Färbung erhält, Letzteres jedoch nur gelb wird. Uebrigens verändert sich die Morphinlösung durch längere Berührung der Luft mehr ins Gelbe.

die Reagentien Morphin zu erkennen. In den übrigen gedachten Theilen des Körpers war kein Gift aufzufinden. Die Ausmittelung der Morphine in dem Blute schien in einigen Fällen nach Lassaigne erwiesen zu seyn, indem z. B. die in der Brusthöhle befindliche Flüssigkeit eines Hundes untersucht wurde, welcher 10 Minuten nach geschehener Einspritzung mit 14 Gran essigsauren Morphins getödtet worden. — Diese Flüssigkeit sah aus, wie mit Wasser verdünntes Blut, besaß das specifische Gewicht des Wassers, gerann in der Wärme und wurde sodann klar und ungefärbt. Auch hierin wurde die Gegenwart der Morphine dargethan. [1])

Die Art und Weise der Ausmittelung der Morphine aus dem vergifteten Blute, durch Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Gran essigsauren Salzes zu 6 Unzen Blut, verdient noch außerdem bemerkt zu werden. Diese Mischung wurde zur Trockniß verdunstet, und mit essigsäurehaltigem Weingeiste behandelt, damit das, durch das freie im Blute enthaltene Kali zersetzte essigsaure Morphin wieder als solches hergestellt würde. Die weingeisthaltige Lösung wurde filtrirt, dann zur Extractdicke verdampft, hierauf in Wasser gelöst und diese Lösung langsam verdampft. Es erzeugte sich eine weißlich-gelblich kristallinische Materie, die Eigenschaften der essigsauren Morphine enthaltend. Lassaigne hat Gewißheit darüber erhalten, daß das im Blute enthaltene freie Kali allerdings im Stande ist, eine Zersetzung der essigsauren Morphine so zu veranlassen, daß dieselbe im isolirten Zustande abgeschieden wird. Es fand diese Abscheidung

---

1) Ich verweise den gütigen Leser auf meine am Schlusse der Morphinvergiftung angehängten eigenen Arbeiten u. s. mehr, worin genauer der Gang beschrieben. — Es schien mir übrigens wichtig, alle diese Beiträge voran gehen zu lassen.

der Morphine in flockigter Gestalt, außerdem bei der Vermischung der essigsauren Morphine mit dem klaren Blutwasser hinlänglich bestätiget.

Einige andere Thatsachen werden wir weiter unten zu berühren Gelegenheit haben. —

§ 87.

Dublanc[1]) zeigt eine andere Methode an, die Morphinsalze zu entdecken, welche sich auf die Empfindlichkeit der Reaction mit Galläpfelinfusion gründet, und zwar, daß nach ihm eine Flüssigkeit, worin $\frac{1}{15000}$ Morphin vorhanden ist, noch deutlich von der Galläpfeltinctur getrübt wird. Eine Abweichung der Methode findet jedoch statt, wenn animalische Materien auf Morphinsalze untersucht werden müssen. Man bereitet sich sodann eine concentrirte Tinctur von Galläpfeln in Weingeist, und fällt damit aus der zu prüfenden Flüssigkeit Alles, was gefällt werden kann, und setzt Weingeist hinzu, der die Verbindung des Gerbestoffes mit Morphium, unter Zurücklassung der thierischen Verbindungen auflöst. — Zu der so erhaltenen Lösung wird ferner Leimauflösung gesetzt, welche den Gerbestoff niederschlägt, und Morphium in der Auflösung zurückläßt, welche Letztere weiter verdunstet und untersucht werden kann. —

Vauquelin[2]) prüfte dieses Verfahren, und nahm zwei Portionen Urin, von welchen die eine mit Morphin vermischt wurde. Uebrigens erhielt er hier ein gleiches Resultat, und zwar, daß der Alkohol sehr viel von den mit Galläpfelinfusion gefällten thierischen Stoffen auflöst, weshalb im Ganzen aus

1) Journal de Pharmacie. X. 425.

2) Annales de Chimie. 28. p. 84.

dieser Dublanc'schen Probe wenig geschlossen werden könnte. (Vergleiche weiter unten Wittstocks Beobachtungen.)

§. 88.

Wir können nun die bereits obengedachten Beobachtungen von Geiger[1]) hier nachfolgen lassen, die so ungemein practisch durchgeführt wurden, und auf welche sich weiterhin die Meinungen stützen. Zuerst suchen wir Einiges mit den eigenen Worten Geigers zu verdeutlichen: „Unter die Versuche über Morphium ist auch das Verhalten desselben und seiner Salze gegen Lösungsmittel, besonders gegen Aether zu zählen; zu diesen Versuchen bewogen mich besonders die wichtigen Erfahrungen Merks, daß man nach den gewöhnlichen Darstellungsarten des Morphins, besonders unter Anwendung von Essigsäure, oft ein sehr unreines mit viel Opian vermengtes Morphium erhalte. Robinet zeigte zuerst, daß Morphine die Eigenschaft besitzt, Eisenoxidsalze blau zu färben, was dem Opian nicht zukömmt, ferner daß Morphine gegen die bisherige Annahme in wässrigen Alkalien ziemlich auflöslich sey, während Opian darin unlöslich ist. Erstere Eigenschaft giebt daher ein leichtes Unterscheidungsmittel, letzteres ein leichtes Trennungmittel beider, sich sonst in mancher Hinsicht so ähnlicher, oft verwechselt werdender Stoffe. Ich selbst hatte, vermittelst Essigsäure aus Opium, Morphium bereitet, welches aus schönen, fast farbenlosen glänzenden Säulchen bestand, und nach meiner Meinung sehr reines Morphium war. Es zeigte keine Reaction auf salzsaures Eisenoxid, und war in Aetzkalilauge unauflöslich. In Aether löste es sich ziemlich leicht, doch bei weitem nicht so wie Choulant und Pettenkofer angaben (1 Theil in 8 Theilen heißen Aether) auf. Die Lösung schmeckte sehr bitter, reagirte jedoch

1) Dessen Magazin, März 1827.

nicht alkalisch. Also war diese vermeintliche Morphine nichts als Opian. — Es erregte dieses den Verdacht bei mir, daß viele Versuche über die Eigenschaften der Morphine mit Opian angestellt seyn möchten, und namentlich dessen Löslichkeit in Aether einer Berichtigung bedürfe." — So weit Geiger. Durch diese Worte wollen wir nur auf die Verwechselungen beider Substanzen aufmerksam machen.

Jetzt folgt eine Reihe von Versuchen, dahin zielend, den Unterschied zwischen beiden Körpern genauer anzugeben. Es wurde von dem Verfasser reine Morphine aus essigsaurem Morphium in Wasser gelöst, dargestellt, indem Ammoniak hinzugesetzt, und der Niederschlag gut gewaschen und getrocknet wurde. Das Opian wurde aus unreinem Morphium mit Aether erhalten, indem derselbe damit erwärmt, geschüttelt, und die Solution filtrirt wurde. —

Uebrigens ergeben sich hier folgende Resultate:

1) Reines Morphium schmeckt bitter, Opian ist geschmacklos.
2) Das Morphium ist in ätzenden Alkalien leicht löslich, Opian ist darin unlöslich.
3) Reines Morphium, so wie essigsaures und wahrscheinlich alle übrigen Salze, sind in Aether fast oder ganz unauflöslich. — Opian erfordert vom kalten Aether von 0,725 G. ohngefähr 100, vom warmen 40 Theile zur Lösung. [1]) — Beide Eigenschaften geben also leichte Mittel an die Hand, Opian vom Morphium zu trennen, und Letzteres rein zu erhalten. —
4) Morphium löst sich in Essigsäure leicht auf, auch trübt sich die Lösung nicht beim Verdünnen mit Wasser. Durch das Verdampfen in gelinder Wärme wird die überschüssige

[1]) Vergleiche weiter unten Wittstocks Beobachtungen.

Essigsäure verjagt, es bleibt leicht lösliches neutrales essigsaures Morphium, welches nur durch wiederholtes Lösen und Verdampfen partiell zerlegt wird. — Opian löst sich ebenfalls leicht in Essigsäure auf, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Auflösung hell, nur beim Verdampfen entweicht leicht alle Essigsäure, und es bleibt geschmackloses, unlösliches Opian zurück.

5) In kalter concentrirter Salzsäure ist Morphium nicht merklich auflöslich, beim Verdünnen mit vielem Wasser entsteht aber Auflösung. Durch wiederholtes Verdampfen wird die überschüssige Salzsäure verjagt, es bleibt neutrales salzsaures Morphium, leicht kristallisirbar und leicht löslich in Wasser. Opian ist sehr leicht lösbar in Salzsäure, die Lösung schmeckt sehr bitter, trübt sich nicht im Wasser, trocknet beim Verdampfen zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse ein, die leicht löslich ist, und durch wiederholtes Verdampfen ihre Salzsäure nicht fahren läßt. Die Verbindung ist geruchlos, reagirt aber stark sauer.

6) Die geistige Lösung des reinen Morphiums reagirt beträchtlich alkalisch, nicht die vom Opian.

7) Morphium, so wie die salzartigen Verbindungen erleiden durch salzsaures Eisenoxid eine Farbenveränderung. Geiger hat auf diese Weise mehrere von Robinet angegebene Charactere bestätigt, dem zufolge sich beide Substanzen leicht unterscheiden lassen, und nun die Verwechslung verschwinden wird. Derselbe schlägt als das einfachste Trennungsmittel des Opians vom Morphium den reinen, starken Aether vor, indem das Letztere zu wiederholten Malen warm damit behandelt wird, um alles Opian zu entfernen. —

§. 89.

Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, beide Substanzen, in einer vorzüglichen Reinheit dargestellt, zu untersuchen. Die meinerseits mit den schneeweißen Morphinkristallen, und denen des Opians angestellten Untersuchungen lieferten als Resultate:

1) Fand ich die leichte Lösbarkeit der Morphine und Unlösbarkeit des Opians in Aetzalkalien.

2) Den bittern Geschmack der Morphine und Geschmacklosigkeit des Opians.

3) Die Unlöslichkeit der Morphine und seiner Salze in Aether, dahingegen Opian leicht löslich erschien.

4) Die Lösbarkeit der Morphine und des Opians in Säuren, namentlich für Ersteres die Essig- und Salzsäure. Eben so habe ich bestätiget gefunden, daß die letztere Säure nicht in einem zu concentrirten Zustande angewandt werden darf. —

5) Ist die alkalische Reaction der Morphine in ihrer geistigen Lösung nur bei einer Verdünnung = 250 des Fluidums zu bemerken. Etwas der Morphine auf Curcumapapier gebracht, und mit wenigem Alkohol verrieben, liefert die Erscheinung deutlicher. — Bei der Narkotine (Opian) fand dieselbe nicht statt.

6) Hinsichtlich der eigenthümlichen Reaction auf salzsaures Eisenoxid, theile ich noch Nachstehendes mit:

a. Wenn ein Theil der Morphine (jedoch in ihrem völlig reinen Zustande) mit 240 Theilen Alkohol verbunden ist, so kann die oben bemerkte blaue Färbung mit der Eisenlösung nur dann klar ans Licht treten, wenn der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, da sonst durch den Alkohol, indem derselbe der Eisensolution Wasser entzieht, ein Antheil des Eisen-

oxides

oxides ausgeschieden bleibt, und in Form beträchtlicher Flocken, sich ablagert. — Die verdünnte Salzsäure verhindert dasselbe, zuerst entsteht eine grünlichblaue Färbung, doch nach mehreren Stunden wird dieselbe intensiver. In der Regel ist man der dreifachen Menge der angewandten Morphine vom Eisensalze benöthiget.

Die blaue Färbung erfolgt auch bei der gleichen Verdünnung des Alkohols mit reinem Wasser, dann jedoch später.

b) Eben so verhalten sich die verschiedenen, namentlich essig-salz-kleesauren Morphinsalze. —

c. Aber abweichend ist die Erscheinung, wenn der Morphine noch Opian beigemengt ist (nämlich im Verhältnisse wie im Opium), die Reaction verschwindet oder wird bemerkbar verringert werden.

d. Auf gleiche Weise wirkt der Extractiv- und Harzstoff des Opiums und ähnlicher Erzeugnisse. Es wird in diesen Fällen meistens vollkommnes Eisenoxid in voluminöser Gestalt abgeschieden. —

In allen diesen Fällen scheint mir nie eine Zersetzung der Morphine in ihre bildenden Bestandtheile zu erfolgen; denn man ist im Stande, indem die blaue eisenhaltige Morphinflüssigkeit mit Ammoniak behandelt wird, aus dem Niederschlage durch Alkohol wiederum Morphine zu extrahiren, obgleich das salzsaure Eisenoxid im Ueberschuß angewendet wurde. —

7) Platin- Quecksilber- Goldlösung und ähnliche Verbindungen scheinen auf die geistige Morphinlösung, so auch auf Morphinsalze, keine besondere Einwirkung anzudeuten.

8) Im Ueberschusse zugesetzte Essigsäure erzeugte mit der alkoholischen Morphinlösung eine bräunliche Färbung nach

einiger Zeit. — Ueberhaupt scheint mir bei weniger Achtsamkeit auf die Zubereitung des essigsauren Salzes, hier leicht ein Antheil Essigsäure zersetzt werden zu können.

9) Bewirkt Salpetersäure mit reiner Morphine eine rothe ins Orange übergehende Farbe, dagegen mit Opian nur eine gelbliche Färbung in nicht erhitztem Zustande.

10) Ein sehr sicheres Unterscheidungsmittel der Morphine von der Narcotine, scheint mir auch noch in der Reaction mittelst verdünnter Hydrochlorsäure zu bestehen. Dieses ist in der That sehr in die Augen fallend. Demzufolge:

a. Vermenge man einige Gran der Morphine auf einem Uhrgläschen mit der sechsfachen Quantität der verdünnten Hydrochlorsäure, ohne Zutritt von Wärme. Schon nach einigen Minuten wird man gleichsam eine Coagulation der Masse bemerken, und sich die Flüssigkeit zu festen prismatischen Kristallen von salzsaurer Morphine gestalten. —

b. Eine ähnliche Operation mit der Narkotine vorgenommen, wird ein entgegengesetztes Resultat erscheinen lassen, indem die ganze Masse flüssig bleibt, und nur nach allmähliger Verdunstung kristallinisch körnig erscheint.

c. Sind endlich beide Substanzen mit einander vermengt, so wird nach Maßgabe derselben entweder durch die Morphine eine größere festere, oder durch die Narkotine flüssigere Masse erzeugt werden.

11) Wittstock widerspricht der von Dublanc angegebenen Entdeckungsart der Morphine durch Galläpfelinfusion (wobei Gerbestoff thätig wirkt), wodurch selbst $\frac{1}{15000}$ durch Trübung angezeigt werden sollte. Trübungen entstehen nach Wittstock nicht mit Morphine oder deren Salzen, sondern nur wenn Narkotine zugegen war. Ich

habe dies gleichfalls bestätigt gefunden, und man darf bei einer so allgemein verbreiteten Eigenschaft sich auf ein so unsicheres Reagens nicht verlassen. —

Die obengedachte Reaction auf Eisensolution hört jedoch sehr leicht auf, oder ist nicht zu bemerken, wenn adstringirende vegetabilische Stoffe, selbst Kaffee-, Thee-Absud, gewisse fettartige Fleischspeisen, mehlartiges Gemüse u. s. w. vorhanden sind.

Man muß daher stets darauf bedacht seyn, die Morphine aus ihren Verbindungen jedesmal zuerst im reinen (isolirten) Zustande abzuscheiden, und nun die Versuche zu unternehmen. Dasselbe gilt auch, wenn die Vergiftung mit irgend einer Opiumtinctur vorgenommen wurde. Diese Darstellung der Substanz selbst ist höchst nothwendig.

Ich habe verschiedentlich die Opiumtinctur in manchen Verhältnissen mit einem Gemenge verschiedener Speisen, die mir besonders der Ausmittelung als mechanisch hinderlich erschienen, vermischt, und nach einiger Zeit, wenn die Masse einen säuerlichen Geruch entwickelte, die Auffindung der Morphine und Mekonsäure vorgenommen (vergl. auch oben Mekonsäure, wobei ich mehreres anführte).

In dem Falle der Vergiftung mit Opiumtinctur, möchte ich vorschlagen, sowohl die Substanz der inneren Theile; bei der Obduction, wie auch durch das Erbrechen erhalten, zuerst auf einer Leinewand von den flüssigen Theilen zu trennen, und hierauf wiederholt mit reinem kalten Wasser auszusüßen. Ist die säuerliche Gährung noch nicht eingetreten, so könnte vielleicht in mehreren Fällen ein specifischer Geruch des Opiums (wenn die Vergiftung durch dieses und nicht durch Morphinsalze geschah), in wenigen Fällen die oft täuschende Farbe einen Beitrag zur Erkennung der Substanz liefern. So auch wohl der eigenthümliche vorherrschende Geschmack nach eingetretener

säuerlicher Gährung. Diese letztere verjagt übrigens schnell den specifischen Geruch desselben.

1) Man schreitet jetzt dazu, die erhaltenen Flüssigkeiten bis zum geringen Ueberschuß mit Essigsäure zu versetzen, und hierauf gelinde zu verdunsten, wobei in manchen Fällen sich flockenartige fremde Substanzen der Speise ꝛc., abscheiden werden. — Dieses Fluidum wird abermals filtrirt, und nun mit Aetzammoniak bis zum Ueberschuß versetzt, so auch der erhaltene körnerartige Niederschlag durchs Filter gewonnen, ausgesüßt u. s. w. Es ist die Morphine und Narkotine (wenn Opiumtinctur angewandt worden ist sodann diese noch mit einigen andern heterogenen Substanzen verunreinigt.) —

Man reinigt diese Substanz durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, Filtration und Kristallisation, und scheidet nach bereits bemerkter Methode, die Narkotine vom Morphium durch die Behandlung mit Aether.

So auch prüft man mit den obenangegebenen Reagentien die Natur der Morphine zu ihrer unzweifelhaften Bestimmung.

Die durchfiltrirte ammoniakhaltige Flüssigkeit wird wiederum etwas eingedunstet und filtrirt, hierauf mit salpetersaurer Barytlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser ausgesüßte und getrocknete Körper ist mekonsaurer Baryt. Er wird mit Wasser verdünnt, und in einer Phiole mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuß nach und nach erhitzt, wobei schwefelsaurer Baryt zurückbleibt, jedoch die abermals filtrirte Flüssigkeit die verdünnte leicht lösbare Mekonsäure enthält, welche durch Verdunstung und Kristallisation in dunkel gefärbten kristallinischen

Anhäufungen erhalten, und durch gelinde Sublimation gereinigt werden kann.

Uebrigens sind ihre Eigenschaften zu charakteristisch, als daß hier ein Irrthum veranlaßt werden könnte. Ich habe oben unter der Rubrik Mekonsäure das Nähere angeführt. —

Das Opium in seinem gelösten Zustande, und bei bedeutender Verdünnung, ist schon im Stande, durch salzsaure Eisenoxidlösung, wiewohl im minderen Grade wie bei der Mekonsäure, röthlich-braune Trübungen zu veranlassen. Man kann dieses Verfahren daher auch als Gegenbeweis zur Bestätigung beibehalten. Dieses Verhalten bleibt sich in mehreren Speisen, (wenn nicht gerade Tannin vorhanden war) auch in der Hauptsache gleich. —

Das Verhalten der Mekonsäure gegen die bei ihrer Beschreibung angeführten Reagentien, giebt vorzugsweise einen unumstößlichen Beweis für die Gegenwart des Opiums, so auch vielleicht der Morphine. — Das Eine kann als Beweismittel für das Andere dienen.

2. Wenn vielleicht in der auf der Leinewand verbliebenen Substanz Morphine zurückblieb, veranlasst durch im Magen befindliche kalische Stoffe u. s. w. (oder auch Morphinsalze vorhanden waren), welche eine Trennung des alkaloidischen Stoffes aus seinen Salzen oder dem gelösten Opium geschehen ließen, so würden dieselben ebenfalls einer Behandlung mit Essigsäure unterworfen, am zweckmäßigsten bei Erwärmung und Digestion, und hierauf wie bekannt die Flüssigkeit nach der Filtration mit Ammoniak zersetzt, und durch Behandlung mit Alkohol u. s. w. die Morphine getrennt. —

Die Mekonsäure wird sich in den meisten Fällen in der Flüssigkeit ad 1) vorfinden. —

Wenn übrigens der Inhalt des Magens, der Contenta u. s. w. (welche Letztere jedesmal gut auszuwaschen sind) schon in säuerliche Gährung überging, und bei Anwesenheit eines Kalis auch die saure Reaction wahrgenommen werden kann, so dürfte die Morphine jedesmal in dem erst angezeigten Falle als gegenwärtig erachtet werden. —

Die Narkotine wird leicht den angezeigten Eigenschaften gemäß erkannt werden können. Für sich möchte sie weniger als Mittel zur Vergiftung benutzt werden. — Da das Opium gewissermaßen in einer größern Menge benutzt wird, so werden die genannten Substanzen ohne Schwierigkeiten darzustellen seyn. —

§. 90.

Ob bei den Vergiftungen mit Opium oder der Morphine, es auch nothwendig sey, andere Substanzen, wie die in den Verdauungswerkzeugen befindlichen, zu untersuchen, geht neuerdings aus mehreren Beobachtungen geachteter Chemiker deutlich hervor. —

Dublanc *) untersuchte den Harn und das Blut einer Patientin, welche häufig essigsaure Morphine genossen hatte. Es wurde der nach 24 Stunden abgelagerte Blutkuchen, eine halbe Stunde lang mit Wasser und $\frac{1}{16}$ des Gewichtes von demselben Schwefelsäure gelinde gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, und nach nicht völliger Sättigung der überschüssigen Säure durch kohlensauren Kalk fast zur Trockniß verdunstet. Der erhaltene Rückstand wurde nun in einer geringen Menge Wassers zer-

---

1) Journal de Chimie medicale. T. II. 257.

theilt, die abfiltrirte Lösung, die das Morphium enthalten mußte, mit kohlensaurem Kalk im Ueberschuß versetzt, der Rückstand auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Austrocknen mit Alkohol behandelt. Es war jedoch kein Morphium vorhanden; eben so wenig zeigte das Blutwasser bei ähnlicher Behandlung einen Gehalt der gedachten Substanz.

Der Harn wurde mit Bittererde gekocht, der Niederschlag nach dem Aussüßen und Trocknen mit Alkohol behandelt, und die alkoholische Lösung zur Trockniß verdunstet. Auch hier war kein Morphin aufzufinden. —

Es ist übrigens auch bei vorkommenden Fällen dieser Punct zu berücksichtigen.

§. 91.

Ein schwieriger Fall der gerichtlichen Medicin dürfte die Ausmittelung des Opiums oder seiner Stoffe seyn, wenn vielleicht kleinen Kindern Dosen von Syrupus opiatus, oder auch der früher bekannte Syrupus Diacodii gegeben wurde. Der Erstere wird bekanntlich aus Saft und Opium gemischt, Letzterer jedoch aus einer Infusion der Mohnköpfe bereitet. Beide können, dies lehrt das ärztliche Zeugniß, nachtheilige Wirkungen hervorbringen. —

Bei einer Vergiftung in B. (bereits im Jahre 1811), veranlaßt durch Syrupus Diacodii bei einem, einige Monate alten Kinde, indem demselben vor Schlafengehen wiederholt ein Theelöffel gereicht worden, so daß es bald starb, wurde am folgenden Tage die Section vollführt und dem Dr. W., dem ich Assistenz leistete, der Inhalt des Magens zugesandt. Es schien säuerliche Gährung eingetreten zu seyn und zugleich war coagulirte Milch vorhanden. Uebrigens war durch Geruch und Geschmack nichts fremdartiges Giftiges vorzufinden, so auch blieben Reagentien, kunstmäßig angewandt, u. s. w. unwirksam.

Daß jener Saft gegeben war, wußte man, jedoch fehlte es damaliger Zeit auch an Prüfungsmitteln, und einer näheren Erkenntniß der opiatischen Beimischungen. [1])

Ich habe verschiedentlich die einheimischen Mohnköpfe auf Morphingehalt u. s. w. untersucht, und stimme hier mit den Erfahrungen verschiedener Chemiker überein, daß die unreifen Saamenkapseln der einheimischen Mohnköpfe, namentlich Papaver somniferum, P. orientale allerdings Morphin und Mekonsäure enthalten.

Diejenigen, welche hier besonders Beobachtungen anstellten, waren Dr. Lindbergson [2]), Ladibert [3]), Trommsdorff [4]), Petit. [5]) Dieser Letztere hatte bedeutende Procente an Morphium erhalten.

Die an der Pflanze getrockneten Mohnköpfe haben mir unter verschiedenen Verhältnissen nie Morphine geliefert, sondern nur die grünen, vor der Reife abgepflückten Saamenkapseln, und sodann rasch in der Sonnenwärme getrockneten; daher dieses beim Einsammeln wohl zu berücksichtigen ist. —

Ich habe unter mannichfaltiger Abänderung Absude mit mehlartigen Milchspeisen vermengt, und nun nach oben bemerkter Vorschrift die Flüssigkeit getrennt, wobei in der Regel, na-

---

1) Ich habe unten bemerkt, daß ich in schon getrockneten Mohnköpfen (d. h. an der Pflanze) keine Morphine vorfand, daher dieselben vor der völligen Reife zu sammeln seyn dürften.

2) Kongl. Vetenskaps academ. Namtsigr. 1822.

3) Journal de pharmacie. X. 89.

4) Journal der Pharmacie. 5. Bd. 1. St. (Amerk. S. 84.)

5) Journal de pharmacie. Août. 1827. Auch in Geigers Magazin. Mai 1827.

mentlich bei der Milch, ein Zusatz von Essigsäure und Erwärmung u. s. w. statt finden muß. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Talkerde eingedunstet, und der Rückstand bekannterweise mit Alkohol behandelt. Hier wurden bei einigen Drachmen abgekochter Mohnköpfe noch keine Spuren kristallinischen Morphins auf einem Uhrglase bei der Verdunstung wahrgenommen. —

Einige Tropfen Opiumtinctur möchten allerdings wohl schwierig zu entdecken seyn. —

Die Mekonsäure wird in der Abkochung der Saamenkapseln des Mohns nicht so vom salzsauren Eisenoxide angezeigt, wie in der Opiumtinctur. —

§. 92.

Wir können auch hier noch der Versuche von Runge erwähnen, denen zufolge die physiologische Anwendung der durch die chemischen Operationen erhaltenen Substanzen, wenigstens im Allgemeinen, auf ihre narkotische Natur u. s. w. schließen läßt. Sie gehen dahin aus, daß der abgeschiedene Stoff mit Hülfe eines kleinen Pinsels auf die Pupille gebracht wird, um durch die Erweiterung derselben zu fernern Schlüssen Veranlassung zu geben, ob eine narkotische Substanz vorhanden war.

§. 93.

Brucine. Diese der Strychnine einigermaßen verwandte Substanz ist nicht minder in neueren Zeiten der Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen gewesen. Es ist bereits dieselbe bei der Strychnine und den Upas-Giften erwähnt worden, wie sie einen häufigen Begleiter jener Substanzen ausmacht, und ebenfalls von sehr schädlichen Folgen für die thierische Oeconomie erscheint. —

Dieser Stoff wurde von Pelletier und Caventou

in der falschen Augusturarinde, Brucea antidysentenica [1]), entdeckt, und zwar an Gallussäure gebunden. So auch späterhin nebst dem Strychnin in den Brechnüssen, der Ignatiusbohne, dem Upas tieuté.

§. 94.

Wir müssen zuvörderst der falschen Augusturarinde eine besondere Aufmerksamkeit widmen, da Vergiftungen mit Brucine am häufigsten durch dieselbe vorfallen können.

Uebrigens erwähnen wir nicht die zahlreichen von Orfila, Emmert ꝛc. angestellten physiologischen Beobachtungen, sondern nur, was besonders in chemischer Hinsicht berücksichtigungswerth ist. —

Die physischen Kennzeichen beider Rinden sind schon vielfach verhandelt. Die unächte Augusturarinde zeichnet sich hauptsächlich durch das Rindengeflechte aus rostfarbenen warzenähnlichen Erhabenheiten, das mehr schwärzliche Ansehen aus. Der Geschmack ist mehr widrig, bitterlich, scharf, wenig gewürzhaft. Das Pulver, durch die benannten rostfarbenen Ausschläge, mehr hellgelb, statt daß die ächte Augusturarinde citrongelb ist. Dieses gehört jedoch mehr dem Forum der Pharmacologie an.

In chemischer Beziehung ist der Unterschied sehr auffallend, und hier muß bei Vergiftungen, wenn nichts mehr vom Corpus delicti zu erlangen gewesen, sogleich besondere Rücksicht genommen werden. Ich habe hier verschiedene Versuche, Vergiftungen mit Nahrungsmitteln u. s. w. angestellt, um die Gegenwart der falschen Augusturarinde auf eine genügende Weise darzuthun.

---

1) Schweiggers Journal. Jahrg. 28. S. 32.
Gilberts Annalen. 1819. 3 St.
Berliner Jahrbuch. 24. 1. S. 136.

§. 95.

Wir wollen zuvörderst an und für sich das Verhalten beider Rinden berücksichtigen, wenn dieselben einer Abkochung unterworfen wurden.

Das Ansehen beider Absude ist sehr verschieden. Bei der unächten schwärzlich-braun, bei der ächten citronengelb. Auch die Infusion behielt diese Nüancen bei. Die Erstere läßt einen häufigen, schwärzlich-grünen Bodensatz fallen, und besitzt einen höchst widerlichen, eckelhaften Geschmack. Die Abkochung der ächten sondert einen citronengelben Niederschlag ab. — Alles dieses nach dem Erkalten der Flüssigkeiten.

Ich habe diese Absude möglichst (stets mit reinem Wasser) verdünnt, und nun nachstehende Prüfungsmittel angewandt, wobei ich bemerke, daß die falsche Rinde mit A., im Gegensatze der ächten durch B., bezeichnet werden soll.

1) Die Flüssigkeit von A. erhielt durch die Eisensalze eine grün-schwärzliche Färbung, aus welcher späterhin ein Niederschlag ähnlicher Farbe sich absonderte. Bei der ächten (so wie auch Pfaff bemerkt) wird eine dunkle rosenfarbene Trübung erzeugt, aus welcher sich (wie Geiger bemerkt) ein weißlich-grauer Niederschlag absondert [1]). Die Salpetersäure bewirkt sodann eine Lösung, wenn die Abkochung vorher, ehe das Prüfungsmittel angewandt war, (nämlich bei a.) filtrirt wurde. —

2) Wird durch Kalien die Flüssigkeit von A. mehr aufgehellt und bräunlicher, diejenige von B. dagegen klar und mehr mit der Farbe des gelösten chromsauren Kalis begabt. —

3) Gallustinctur erzeugt bei A. einen aschgrauen Niederschlag, dagegen bei B. einen mehr gelblichen. —

---

1) Vergleiche auch Dulk Pharmacopöe. S. 73.

4) Essigsaures Blei bewirkt bei A. einen flockig bräunlichen Niederschlag, dagegen bei B. einen gelblich-grauen. —
5) Salpetersaures Quecksilberoxidul bei A. einen bräunlichen Niederschlag, bei B. ist derselbe mehr voluminös, grau-gelblich.
6) Zinnchlorür erzeugt bei A. einen bräunlichen Niederschlag, bei B. hingegen einen häufig hellgelben. Dieses Prüfungsmittel scheint mir höchst beachtungswerth zu seyn. —
7) Salpetersäure bewirkt bei A. augenblicklich eine dunkelröthliche Färbung, dahingegen bei B. eine etwas hellgelbere Farbe.
8) Kleesaures Ammoniak bei A. einen bedeutenden weißlichen Niederschlag.

Die Reactionen der geistigen Tincturen beider Rinden bleiben sich mit den genannten Prüfungsmitteln in der Hauptsache gleich. —

Durch Zusatz mancher abstringirender Pflanzenkörper, so auch eiweißstoffhaltiger thierischer Substanzen, des thierischen Leims, der Osmazome, sind die Veränderungen unvermeidlich, da namentlich die metallischen Salze häufig durch jene zersetzt werden. Es dürfte daher bei einer ausgebrochenen, oder durch Obduction erhaltenen Flüssigkeit, in welcher falsche Augustura vermuthet wird, nicht nach gewöhnlicher Art, sondern abweichend verfahren werden. Dies Verfahren gilt auch wohl für andere ähnlich wirkende Körper.

§. 96.

Hier wären vorzüglich zwei Bedingungen zu berücksichtigen:

1) Vermuthet man, daß die Vergiftung durch Augusturarinde in Substanz (als Pulver) geschehen ist, oder

2) könnte dieselbe durch concentrirte Infusion oder Abkochung statt finden?

§. 97.

In dem zuerst angezeigten Falle sammelt man die gänzliche Masse, und sucht durch ein mechanisches Schlemmen u. s. w. die feinern Theile von der andern Flüssigkeit zu trennen. Beide hebt man zur besondern Untersuchung auf.

Die Flüssigkeit (welche wir als x bezeichnen wollen) wird mit einem geringen Ueberschusse an Salzsäure versetzt und unter Zugabe von reinem Wasser im Porcellangefäße einigemal zum Sieden gebracht, und nun die Ueberbleibsel vielleicht noch nicht verdaueter Speisen, vermittelst des Filtrums abgesondert. Die so filtrirte Flüssigkeit wird durch abermalige Verdunstung möglichst zur Concentration gebracht und von Neuem filtrirt. Sie wird in 2 Theile (I. und II.) gebracht und nun davon I. einer Untersuchung in physicalisch-chemischer Beziehung mit den oben gedachten Reagentien unterworfen, wobei hauptsächlich die Versuche mit Eisensalzen, Zinnchlorür und Salpetersäure nicht außer Acht zu setzen sind, da diese Wirkung mehr eigenthümlich ist. —

Dann wird die andere Hälfte (X. II.) bei gelindem Feuer vorsichtig zur Trockniß verdunstet, und das erhaltene Extract wiederholt in einer gelinden Wärme mit Alkohol behandelt, dem etwas Wasser (bis zu 65° Richter) zugesetzt wird. Die filtrirten Lösungen werden mit Bittererde in der Wärme behandelt, um das salzsaure Brucin zu zersetzen und dieses Fluidum abermals zur Trockniß behutsam eingedunstet, sodann mit wenigem Wasser versetzt, um die leicht lösliche salzsaure Magnesia von der schwer löslichen Brucine zu trennen, welche Letztere auf dem Filter mit wenigem Wasser nachgesüßt wird. Als Rückstand bleibt Brucine und etwas überschüssige Talkerde. Durch

die Behandlung mit Alkohol kann die Brucine weggeschafft werden, während die Talkerde zurückbleibt. Die Eigenschaften dieses Alkaloids ersieht man weiter unten.

Ich habe oben die Behandlung des Extractes mit wäßrigem Weingeiste desfalls in Vorschlag gebracht, indem bei der Verdampfung des Rückstandes sehr leicht ein Antheil Salzsäure aus der salzsauren Brucine losgerissen wird, die nun im freien Zustande zurückbleibt. — Hier würde denn der Antheil Alkohol kräftiger wirken. —

Wir finden die characteristischen Eigenschaften in chemischer Beziehung bei der falschen Augusturarinde hauptsächlich von der Gegenwart der Brucine abhängig. —

§. 98.

Die durch das Schlemmen u. s. w. erhaltenen feinen Theile werden sorgfältig schon physisch betrachtet, ob sie als Augusturapulver zu bezeichnen sind. Außerdem wird ein geringer Theil davon der Abkochung unterworfen, und so die Eigenschaften mit den obengenannten Prüfungsmitteln näher ermittelt.

Der größere Theil des rückständigen Pulvers wird möglichst zur Darstellung der Brucine benutzt. Man erreicht hier seinen Zweck vortheilhaft, wenn folgender Weg eingeschlagen wird:

Zuerst befreit man das Pulver durch eine wiederholte Digestion mit Aether, möglichst von der fettartigen Substanz, und erschöpft hierauf den Rückstand durch die Behandlung mit Alkohol in der Wärme. Man dampft die Auszüge ab, und löst das geistige Extract in Wasser auf. Da dieses mit Färbestoff der Augusturarinde versehen ist, so wird durch behutsames Zusetzen einer Lösung von essigsaurem Blei, der mit dem Letztern sich vereinigende Färbestoff getrennt, abermals filtrirt, und aus der Flüssigkeit das etwa überschüssig hinzugekommene Blei-

salz mit Schwefelwasserstoffgas entfernt, und nun nach gelinder Erwärmung abermals die Flüssigkeit filtrirt. Man zersetzt nun die Flüssigkeit mit Magnesia, und scheidet so die Brucine nebst freier Magnesia ab, wobei jedoch auch die Flüssigkeit zur Trockniß verdunstet wird. Das lösliche Bittersalz kann durch eine geringe Menge Wasser weggeschafft werden; aus dem Rückstand wird sodann durch Alkohol die Brucine in einen gelösten Zustand gebracht und durch Verdunstung so in Kristallform versetzt, daß sich nach einiger Zeit fettähnliche Tropfen absondern, die dann, mit Wasser übergossen, nach mehreren Tagen Kristallform annehmen. —

Man kann, da es wohl noch mit Farbestoff versehen ist, diesen davon scheiden, indem es wiederholt mit Säuren gelöst (wohin auch eine Methode mit Kleesäure gehört) wird, dann auch mit Magnesia die binaire Verbindung zersetzt und so stets wieder mit Alkohol nach oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln gereinigt werden kann. — Das Brucin hat so hervorstechende Eigenschaften, daß dasselbe gleichsam als Corpus delicti bei einer Vergiftung mit jener Rinde in Anspruch genommen werden dürfte.

§. 99.

War eine Vergiftung mit concentrirter Abkochung der falschen Augusturarinde vorgenommen, so ist hier zu berücksichtigen:

1) Wird eine der durch Verdampfen concentrirten Flüssigkeiten, welche einen geringen Zusatz von Salzsäure enthielt, der Filtration unterworfen, um die festen Substanzen u. s. w. zu trennen, und hierauf diese mit den gedachten Reagentien näher erforscht. —

2) Wird ein anderer Theil eben so bearbeitet, wie oben zur Auffindung der Brucine bei der Flüssigkeit oder Substanz des Magens, welche vielleicht noch Pulver der Rinde ent-

halten konnte, oder ein Extract dieser Letztern, angegeben worden ist. —

Die Eigenschaften der Brucine bestehen nun hauptsächlich in nachfolgenden:

1) Als characteristisch theilt es diejenige mit der Morphine, Strychnine, durch concentrirte Salpetersäure gefärbt zu werden. Uebrigens fällt die Färbung bei der Brucine stets mehr dunkelroth, wie bei den übrigen Alkaloiden der Fall ist, aus. Auch bewirkt Schwefelwasserstoffgas, Zinnchlorür, schwefligte Säure, eine Entfärbung. —

2) Dann als ganz eigenthümlich erscheint die Probe mit dem Zinnchlorür. Man benetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure auf einem Uhrgläschen die Brucine, und erhitzt die Substanz. Die früher blutröthliche Färbung wird nach und nach mehr gelblich werden, und nun durch einen Tropfen hinzugesetzten Zinnchlorürs plötzlich eine schöne violette Färbung erhalten. Diese Eigenschaft theilt kein anderes Alkaloid, und sie ist daher als Haupterkennungszeichen zu betrachten [1]).

3) Das Brucin kristallisirt in prismatischer Form, besitzt eine weiße Farbe, einen starken bittern Geschmack, und wird bei erhöheter Temperatur nach Art der stickstoffhaltigen Pflanzenkörper zersetzt. —

4) Es ist wenig lösbar in Wasser, erfordert 850 Theile kaltes und 500 Theile kochendes. Der Alkohol löst es leicht. —

5) Mit Säuren bildet das Brucin theils neutrale, theils saure

1) Vergleiche auch Dulk Pharmacopöe. S. 74. 1r Thl. Fechners Repertorium. S. 447. ꝛc.

saure Salze, von bitterm Geschmack, und meistens sich zu regelmäßigen Kristallen hinneigend, Morphin und Strychnin zersetzen dieselben, so auch kleesaure Salze, und die bekannteren adstringirenden metallischen Verbindungen. —
6) Bei der Erhitzung des gelösten salpetersauren Brucins habe ich ebenfalls bemerkt, daß die Dämpfe einen eigenthümlichen Geschmack besitzen.

§. 100.

Bei der Untersuchung des thierischen Blutes, möchte auf ähnliche Weise zu reagiren seyn, wie bei der Strychnine angegeben wird, wenn nämlich die Masse beträchtlich ist. —

Bei unmittelbarer Vergiftung durch Brucine, innerlich angewandt, dürfte es am zweckmäßigsten seyn, die erhaltene Substanz, in welcher der Stoff vermuthet wird, zuerst mit Wasser und weniger Salzsäure im Ueberschuß zu behandeln, auch die auf dem Filter zurückbleibenden Contenta mit durch jene Säure geschärftem Wasser nachzuspülen, die erhaltenen Flüssigkeiten gehörig durch Verdunstung einzuengen, und hierauf mit reiner Magnesia in der Wärme zu zersetzen, wie auch gelinde Alles zu verdunsten, und das rückbleibende trockene Pulver mittelst wenigem Wasser zur Wegbringung der salpetersauren Magnesia zu behandeln, und den Rückstand sodann mit Alkohol in der Wärme, wobei die abgeschiedene Brucine sich lösen wird, und durch Verdunstung gewonnen werden kann u. s. w. Der ausgezeichnet bittere Geschmack der Contenta characterisirt schon die Brucine.

§. 101.

Die Picrotoxine oder das Cocculin wurde zuerst von Boullay in den Saamen von Menispermum cocculi auf-

gefunden und verschiedentlich verhandelt[1]). Die Darstellung geschah, daß die von der Schale befreieten Körner zerkleinert, und aus ihnen ein wäßriges Extract bereitet wird, und man dieses mit Alkohol in der Wärme auszieht. Die filtrirte geistige Flüssigkeit stellt man einige Zeit zur Abscheidung der fettartigen Substanz hin, filtrirt sie aufs Neue und verdunstet sie zur Trockniß. Der Rückstand, eine Verbindung der Picrotoxine mit Menispermsäure, Färbestoff und öligen Materien, wird mit Wasser verbreitet und mit dem sechsten Theile gebrannter Magnesia eingetrocknet, und hierauf wiederum mit Alkohol von 30° Beaumé extrahirt, bis dieser nichts Bitteres mehr auszieht. Die geistigen Lösungen werden mit Thierkohle behandelt, und geben durch Verdunsten und Kristallisiren (jedoch durch eine öftere Wiederholung) die Picrotoxine. — Nach Wittstock geschieht die Bereitung, indem man die enthülseten Beeren preßt, sie sodann dreimal mit Alkohol von 0,835 auszieht, und diesen abdestillirt. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser gelöst, das Oel abgenommen, und nun die Flüssigkeit der Kristallisation ausgesetzt. Die Kristalle werden durch Lösung in Weingeist von 0,940 gereinigt. 6 Pfund Körner geben 3 Loth Picrotoxine.

§. 102.

Die Eigenschaften dieser Substanz sind:

1) Im reinen Zustande sind die Kristalle kleine vierseitige Prismen, nadelförmig, von weißer glänzender Farbe.

---

1) Dahin gehören namentlich:
Annales de chimie. LXXX. p. 209.
Journal de pharmacie. XI. p. 505.
Gilberts Annalen. LXIII. S. 315. ꝛc.
Wittstocks verbesserte Methode, weiter unten. — (Schubarths Chemie. 1827. S. 568. ꝛc.)

2) Ist der Geschmack bitterlich-scharf, ein Brennen im Gaumen hinterlassend, und gleichsam eine Lösung verursachend.

3) Der Alkohol löst es sehr leicht, so auch der Aether, wodurch es namentlich von der Strychnine, der es sonst in mehreren physischen Eigenschaften ähnlich ist, unterschieden werden kann.

4) Diese Lösungen zeigen nach Boullay auf geröthetem Lakmuspapier einige Reaction als Alkaloide, nach Wittstock nicht.

5) Die ätzenden Kalien lösen es ebenfalls.

6) Mit Säuren erzeugt es, nach Boullay, bei Ueberschuß derselben, Salze, ebenfalls von einem sehr bittern Geschmack, das Lakmuspapier röthend. Salze dieser Art lösen sich nur wenig im Wasser, leichter jedoch beim stetigen Ueberschuß der Säure.

7) Wittstocks Methode deutet übrigens darauf hin, daß diese Substanz eine amphotere Verbindung ist, da es aus der Extraction durch freiwillige Krystallisation, und nicht durch Hülfe von Alkalien, gewonnen wird.

Die Salpetersäure bewirkt im concentrirten Zustande eine dunklere mehr gelbe Farbe damit, und erzeugt bei der Verdunstung eine klebrige durchsichtige Masse, welche sich bei der stärkeren Erwärmung zersetzt.

§. 103.

Die wäßrigen Aufgüsse der Kokkelskörner besitzen noch einige für sich bemerkbare Eigenschaften. Eine Drachme derselben, mit 4 Unzen Wassers infundirt und filtrirt, ergab Folgendes:

a. war die Farbe bräunlich gelb;

b. der Geschmack scharf-bitterlich;

c. wurde Lakmuspapier dadurch geröthet;
d. erzeugte essigsaures Blei einen bräunlichen flockigen Niederschlag;
e. salzsaures Eisenoxid erzeugte eine schwärzliche Färbung;
f. Galläpfeltinctur blieb unverändert;
g. Kalien bewirkten nach und nach sich trennende Niederschläge und eine Erhöhung der bräunlichen Farbe;
h. salzsaures Zinnoxidul erzeugte einen graulichen Niederschlag;
i. salpetersaures Quecksilberoxidul wiederum einen aschgrauen, nach und nach (durch Reduction) schwärzer sich zeigenden Niederschlag.

§. 104.

Verschiedene Chemiker unter ihnen, Casaseca und Wittstock, rechnen die Picrotoxine nicht zu den alkaloidischen Substanzen, obgleich von Ersterem die Eigenschaft eingeräumt wird, daß sie mit Säuren Verbindungen eingehe [1]). Uebrigens dürfte jedoch dasselbe eine Stelle unter den problematischen Alkaloiden vorerst einnehmen [2]). Die Ausmittelung dieses Stoffes bei Vergiftungen gehört gewiß zu den schwierigern Untersuchungen, und möchte nur bei mehr hinreichender Menge evident zu unternehmen seyn. Die sauerkleesaure Verbindung zeigt noch einige Eigenthümlichkeit, jene Säure löst die Picrotoxine am schnellsten auf und bildet dreiseitige Tafeln. —

§. 105.

Das Veratrin, auch wohl Sabadillin und Colchicin genannt, wurde fast gleichzeitig von den Chemikern, Meißner

1) Annales de chimie. XXX. 307.

2) Fechners Repertorium ꝛc. S. 523.

in Halle[1]), so auch Pelletier und Caventou in Paris, in den Saamen von Veratrum sabadilla aufgefunden. Uebrigens findet es sich auch noch reichhaltig in anderen Species von Veratrum, so wie in Colchicum autumnale.

Bei der Vergiftung mit einer dieser rohen Substanzen muß daher möglichst das Veratrin dargestellt werden.

Dieses findet im reinen Zustande aus den Saamen statt, wenn derselbe wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, die weingeisthaltige Tinctur verdunstet (oder durch Destillation concentrirt) sodann das Extract in kaltem Wasser gelöst, filtrirt, und nun das sabadillsaure Veratrin mit essigsaurem Bleioxide zersetzt wird, wobei die Säure mit dem Bleioxide getrennt wird, in der überstehenden Flüssigkeit jedoch essigsaures Veratrin mit überschüssigem Bleisalze verbleibt, welches durch Schwefelwasserstoffgas hinweggeschafft werden kann.

Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird durch Verdunstung mehr concentrirt, sodann mit Magnesia behandelt und von Neuem filtrirt. Der abfiltrirte Rückstand wird nach dem Trocknen mit siedendem Alkohol behandelt, und liefert bei der Verdunstung das nicht kristallinische, sondern pulverartige Veratrin, welches durch wiederholte Lösungen und Fällung aus denselben ꝛc. gereinigt werden kann. —

Seine Eigenschaften sind hauptsächlich nachfolgende:

1) Es ist weiß im reinen Zustande, sonst mehr gelblich, geruchlos, von brennend scharfem Geschmack, ein heftiges Niesen, in die Geruchsnerven gebracht, erregend.

2) Kaltes Wasser löst es nur in sehr geringer Menge, siedendes Wasser $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts davon auf.

---

1) Schweiggers Journal. XXV. S. 277.; auch Trommsdorffs Journal.

3) Alkohol löst es in beträchtlicher Menge auf. Aether wirkt minder lösend.

4) Die Säuren bilden damit neutrale Salze und lösen es sehr leicht auf.

5) Unter ihnen erzeugt die Schwefelsäure, mit Ueberschuß der Säure, ein mehr kristallinisches Salz, dahingegen die meisten derselben bei der Verdunstung nur eine gummiähnliche Substanz zurücklassen.

6) Die alkoholische Lösung zeigt auf geröthetem Lakmuspapapier alkalische Reaction.

7) Die Salpetersäure erzeugt mit dem Veratrin in der Wärme eine durch die Verdunstung gelbliche, sehr bittere Masse, doch im Wasser lösbar und durch die Alkalien in lamellenartigen Flocken das Veratrin abscheidend. Diese geschiedene Substanz ist stets gelblich gefärbt, enthält bedeutend Stickstoff, der Salpetersäure meistens entnommen. Wir finden auch hier die Eigenschaft nicht vor, wie bei der Morphine, Brucine und Strychnine, mit der concentrirten Salpetersäure eine röthliche Färbung zu erzeugen. —

Uebrigens ist die salpetersaure Verbindung mit Ueberschuß der Säure dem Welterschen Bitter analog. Sie trennt sich aus der Lösung in blätterartiger Form, und verpufft auf glühende Kohlen geworfen. —

8) Bei einer Temperatur + 50° R. zerfließt das Veratrin gleichsam wie Wachs und gerinnt in der Kälte zu einer durchsichtigen häutigen Masse. Der Destillation im freien Feuer ausgesetzt, wird es zersetzt, bildet Wasser, Oel, und hinterläßt eine voluminöse Kohle. Nach Dumas und Pelletier enthält es gegen 5 p. c. Stickstoff. —

§. 106.

Bei Berücksichtigung des Veratrin und Helleborins können wir nicht umhin, auch noch einige Beobachtungen über das Verhalten der Auszüge der weißen und schwarzen Nießwurzel zu liefern. Es ist bekannt, daß die wäßrigen Absude wiederholt im gemeinen Leben zur Vertreibung der Hautausschläge angewandt werden. Außerdem könnte bei Vergiftungen davon Gebrauch gemacht werden. —

Die Auszüge beider Wurzeln, A. der weißen, und B. der schwarzen Nießwurzel, wurden aus ʒj auf 4 Unzen reinen Wassers veranstaltet. —

1) War der Geschmack von A. mehr schärfer, wie der mehr bitterlich-adstringirende von B.
2) Ergaben sich in beiden Fällen keine sichtbare Reactionen auf alkalische Stoffe.
3) Essigsaures Blei erzeugte bei A. momentan einen weißlichen Niederschlag. Bei B. mehr dunkler.
4) Salzsaures Eisenoxid bei A. sogleich eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche. Bei B. blieb die Flüssigkeit unverändert.
5) Galläpfeltinctur erzeugte bei A. eine weißliche Trübung, bei B. mehr dunkler gefärbt. In beiden Fällen schieden sich nach längerer Zeit voluminöse Niederschläge ab.
6) Kalien bewirkten bei A. eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche. Bei B. verhielten sie sich neutral.
7) Lakmuspapier wurde durch A. geröthet, B. verhielt sich neutral.
8) Zinnchlorür erzeugte bei A. sofortige Trübung. Bei B. einen graulichen Niederschlag.
9) Salpetersaures Quecksilber bewirkte zuerst eine Trübung,

späterhin einen sich ablagernden graulich-schwarzen Niederschlag bei A. Mehr aschgrau Letzterer bei B.

10) Salpetersaures Silber
11) Platinlösung
12) Kupferlösung
} verhielten sich in allen Farben neutral.

13) Thierischer Leim erregte stets Absonderungen. —

§. 107.

Das Delphinin wurde von Feneulle und Lassaigne[1]), so wie Brandes[2]), fast zu gleicher Zeit in den Saamen von Delphinium Staphisagria aufgefunden und a. D. näher beschrieben.

Die Darstellung geschieht nach Feneulle, indem der Saamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Lauge filtrirt, und nun die Flüssigkeit mit Ammoniak behandelt wird. Der Niederschlag wird sodann mit Alkohol in der Wärme behandelt, wobei das Delphinin mit Farbestoff (gewöhnlich schwer davon zu trennen) gelöst wird. Es wird nun, zur ferneren Reinigung, der Alkohol davon abdestillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit Magnesia in der Wärme behandelt. Jetzt wird abermals der Rückstand mit Weingeist digerirt, welcher das Delphinin auszieht und vollkommen rein darstellt. —

Dieser Methode dürfte man eingedenk seyn, wenn vielleicht eine Vergiftung durch gepulverten Saamen statt finden sollte. Diese Letztere wird bekanntlich oftmals im gewöhnlichen Leben als Ungeziefer vertreibendes Mittel angewendet, und ist mit besonderer Schärfe begabt. Man vermuthet das Alkaloid an

---

1) Annales de chimie et physique. T. XII. p. 358.
2) Trommsdorffs Journal. 5 Bd. 2 St. S. 143.

Aepfelsäure gebunden, jedoch hat Hoffschläger[1]) gefunden, daß eine eigene kristallisirbare Säure damit verbunden ist, welche ich Delphinsäure genannt habe.

§. 108.

Ich finde hier abermals einen passenden Ort, zu erwähnen, wie bei den Vergiftungen mit den scharfen und narkotischen Pflanzenkörpern man bemüht seyn muß, die etwa vorhandenen Alkaloide derselben zunächst abzuscheiden, da nur diese eine nähere Auskunft über die Art der giftigen Körper zu liefern im Stande sind. Man findet doch immer, selbst bei verwandten Substanzen, so z. E. Delphinin, Strychnin u. s. w. auffallende Unterscheidungszeichen. Aber auch die extractivstoffhaltigen harzigen Materien u. s. w. verdienen eine besondere Berücksichtigung.

§. 109.

Das Delphinin, welches ich nach Feneulle's Vorschrift darstellte, zeichnet sich hauptsächlich durch folgende Eigenschaften aus:

1) Ist die Farbe weiß, das Ansehen kristallinisch als Pulver, durch Einwirkung der Luft wird es gleichsam mehr undurchsichtig.
2) Ist es geruchlos.
3) Ist der Geschmack sehr bitter, hintennach scharf.
4) Löst es sich schwer im Wasser auf.
5) Jedoch bewirken Alkohol, Aether, eine leichte Lösbarkeit desselben, wobei die Flüssigkeit, namentlich auf geröthetem Lakmuspapier, einige alkalische Eigenschaften ausübte.

---

1) Die Arbeiten dieses meines früheren Eleven sind im „Archiv des Vereins" bekannt gemacht.

6) Lösen es viele Säuren leicht auf, und bilden damit salzähnliche Verbindungen, welche leicht lösbar in Wasser sind, sich auch durch einen bittern scharfen Geschmack auszeichnen. Hierher gehören die salpeter- salz- schwefel- essigsauren Delphinin-Verbindungen, aus deren wässrigter Lösung das Delphinin als voluminöser weißer Niederschlag beim Zusatze von Kalien gefällt wird.

7) Von der Strychnine ist es noch besonders dadurch unterschieden, daß die alkoholische Lösung bei der Verdunstung es nicht so wie jenes in Kristallform absetzt, wie auch die concentrirtere Salpetersäure das Delphinin nicht so rothgelb färbt.

8) Die mit der Salpetersäure gemachte Lösung des Delphinins, selbst beim Ueberschusse von Säure, besitzt noch nachfolgende bemerkenswerthe Eigenschaften:

a. Erzeugen kleesaure Verbindungen, namentlich kleesaures Ammoniak und Kali, einen weißlichen, schwer löslichen Niederschlag.

b. Durch Zinnchlorür entsteht ein ähnlicher mehr körniger Niederschlag.

c. Die Gallussäure, so auch die weingeisthaltige Tinctur der Galläpfel bewirken eine gelinde Trübung nebst nachher sich ablagerndem flockigen Niederschlag.

d. Phosphorsaures Ammoniak erzeugt, selbst nach bis beinahe zur Neutralisation statt gefundener Verbindung mit Kali, so auch nach stärkerer Verdunstung der Flüssigkeit, keine Absonderung eines Niederschlages. —

§. 110.

Diese letztgenannten Eigenschaften des Delphinins in seiner Verbindung mit Säure, habe ich vorzüglich desfalls erwähnt, um einigen Widersprüchen geachteter Chemiker zu begegnen.

So hat der verdienstvolle **Wittstock** in Berlin, der sich häufig und im Großen mit phytochemischen Arbeiten beschäftigte, auch das Delphinin noch problematischer Natur erklärt und für talgsaure Magnesia angesehen. — Ohne diese Behauptung angreifen zu wollen, fand ich es nicht für überflüssig, wenigstens bei dieser Gelegenheit die obengedachten Resultate mit anzuweisen. —

§. 111.

Die **Strychnine**[1]) ist gleich der Morphine eine der Wichtigern, welche wir in der Chemie der Pflanzenkörper zu berücksichtigen haben. Wir finden sie an die Igasursäure gebunden in den Ignatiusbohnen, den Krähenaugen, dem Schlangenholze und dem Upas-Gifte, welches Letztere ich weiter unten als Pfeilgift für sich verhandelt habe.

Die Herren **Pelletier** und **Caventou** haben sich vorzügliche Verdienste um die Entdeckung, Darstellung u. s. w. erworben.

§. 112.

Die Strychnine ist als ein Stoff zu betrachten, welcher mit besonderen Eigenschaften begabt ist, und demnach möchte auch in vorkommenden Vergiftungsfällen die Ermittelung desselben mit weniger Schwierigkeiten verknüpft seyn, wenn eines Theils nicht zu geringe Dosen angewandt waren, anderes Theils wenn die Vergiftung nicht durch das Blut erfolgte, da die Darstellung des Corporis delicti aus diesem Letztern ungleich schwieriger ist.

---

1) Darstellung: Vergl. **Schubarth** Chemie. 1827. S. 672. nach **Wittstock**.

§. 113.

Es scheint mir demzufolge auch wichtig zu seyn, besondere Untersuchungen mit dieser thierischen Flüssigkeit anzustellen. Es wurde gesundes flüssiges Blut in Phiolen vertheilt, und nun mit Strychnine (aus der nux vomica dargestellt) vermischt. Schon nach Verlauf kurzer Zeit wurde bei dem erwärmten Blute (der Temperatur des menschlichen Körpers gleich) eine sehr in die Augen fallende Veränderung wahrgenommen. Die ursprünglich coccusrothe Farbe wurde dunkel und schwärzlich, das Blut mehr verdickt, ohne jedoch in seine Bestandtheile sich zu trennen. Am folgenden Tage hatte die Intensität der Farbe zugenommen. Uebereinstimmende Resultate wurden mit der Strychnine selbst und der salpetersauren Verbindung erhalten.

Einige Gran dieser Substanzen waren schon hinreichend, bei 8 Unzen Blut die gedachten Erscheinungen herbeizuführen.

Auf welche Weise ich das so modificirte Blut behandelte, um die Strychnine wiederum darzustellen, werde ich weiter unten berücksichtigen.

In jeder Beziehung schien es mir leichter, diesen Stoff aus den Speisen aufzufinden, da bei Vergiftungsfällen dieser Art schon auf bedeutende Quantitäten gerechnet werden kann.

§. 114.

Es ist schwer, wie Pelletier und Caventou schon anführen, diesen Stoff völlig rein aus den Krähenaugen darzustellen; häufig enthält er noch Antheile von Brucine. Dem ungeachtet gelang es nach der Angabe von Duflos (Berliner Jahrbuch), ein weißes, reines Strychnin darzustellen. Um diesen Stoff nach leichterer Bearbeitung für sich zu gewinnen, brachten die gedachten französischen Chemiker das Upas (weiter unten) in Vorschlag. Jedoch ist bekanntlich dieses Gift nur

sparsam verbreitet. Die Haupteigenschaften des Strychnins bestehen in Nachfolgendem:

1) Besitzt es einen scharfen Geschmack.
2) Ist es schwer in Wasser löslich. Bei mittlerer Temperatur wird die 6667fache Quantität erfordert, bei der Siedehitze die 2500fache Menge des Wassers.
3) Der Alkohol, namentlich im absoluten Zustande, löst es sehr leicht auf, der Aether nicht. Beide gedachten Lösungen reagiren auf geröthetes Lakmuspapier (minder auf andere gefärbte Papiere) alkalisch.
4) Die ätherischen Oele lösen es gleichfalls.
5) Aus der alkoholischen Flüssigkeit kristallisirt es in weißen kristallinischen Nadeln.
6) Diese verhält sich chemisch noch folgendermaßen:
   a. Mit essigsaurem Blei wird nach einiger Zeit eine weiße Trübung erzeugt, in Salpetersäure lösbar.
   b. Mit salpetersaurem Silberoxide eine nicht lösbare Trübung.
   c. Gallustinctur und Gallussäure bewirkt eine bedeutende Trübung, unter nachfolgender Ablagerung eines weißen Niederschlages, wiederum in weniger Salpetersäure und Alkohol lösbar erscheinend.
   d. Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugt einen weißlichen Niederschlag, löslich in Säure.
   e. Essigsaurer Baryt nach und nach einen Niederschlag, wiederum lösbar in Säure (ist hier jedoch noch wie beim Upas-Gifte Igasursäure vorhanden, so bleibt der Niederschlag ungelöst).
   f. Klees. Kali bleibt ohne Veränderung.
7) Etwas der gedachten Strychnine, unmittelbar mit rauchender Salpetersäure behandelt, lieferte anfangs eine

orangefarbene ins Rothe übergehende Flüssigkeit, die nach einiger Ruhe eine gelbe Farbe annahm. Hier wird nun von andern Chemikern und namentlich von den Herren Pelletier und Caventou in der neuern Arbeit über Upas-Gifte (Annales de Chimie et Physique. Tom. XXVI.) wiederum des Umstandes gedacht, daß die Eigenschaft des Rothfärbens eigentlich der reinen Strychnine fremd, und dieselbe von einer andern Materie, der Brucine vielleicht abzuleiten sey [1]), welche innig mit jener Pflanzenbasis verbunden ist, vorzüglich wenn sie aus den Krähenaugen gewonnen wird. Man könne ferner durch wiederholte Reinigung und Kristallisation die gedachte Eigenschaft schwächen. Ich muß gestehen, daß sich bei meinen Versuchen, auch selbst die Strychnine aus Upas abgeschieden, diese schwer von der Brucine trennen ließ. Die von mir angewandte Strychnine war von sehr weißer Farbe. —

8) In den Säuren, wie der Salpetersäure, war diese Pflanzenbasis leicht lösbar, und erzeugte characteristische Salze, die im Durchschnitt, namentlich essig- salzsaure und salpetersaure Strychnine, leicht lösbar in Wasser sind. Diese Letzteren kristallisiren in nadelförmiger Gestalt. Essigsaure Strychnine nur mit Ueberschuß der Säure, da sie im neutralen Zustande sehr leicht löslich ist.

Diese Salze besitzen ähnliche Eigenschaften wie die oben erwähnte Lösung gegen die gedachten Prüfungsmittel. Es kommt hier auch besonders die hinzu, wie sie durch die kleesauren Salze (jedoch muß hier stets Neutralität vorhanden seyn)

---

1) Vergleiche auch Wittstock a. a. O.

eine Zersetzung erleiden. Durch die adstringirenden, metallischen Verbindungen werden jedoch die Strychninsalze vollkommner angezeigt, wie die Lösung des Letzteren für sich, indem zugleich in den meisten Fällen strychninhaltige Doppelsalze gebildet werden. — Der Geschmack der salinischen Verbindungen bleibt sich stets mehr oder minder, und zwar characteristisch, gleich. — Merkwürdig ist noch der Umstand, daß nach Ferrari[1]) die Strychninsalze mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen, wenn die Lösung gekocht wird, ebenso wie dieses mit Chininsalzen der Fall seyn soll. Es war mir jedoch nicht gelungen, bei einer vorsichtigen Destillation mit aufgesetztem Helm, in der Vorlage wirkliches Strychninsalz, aber wohl bei der salzsauren und salpetersauren Verbindung, Spuren der Säure aufzufinden.

§. 115.

Die Vergiftung mit Strychnine und ihren Salzen möchte wohl seltener, am häufigsten aber die mit der Nux vomica im gepulverten Zustande, statt finden. Gewöhnlich kann hier bald das Corpus delicti dargethan werden. Eine Vergiftung dieser Art wird auch von den Herren Orfila und Barruel[2]) citirt. Sie führen bei den Eigenschaften der Krähenaugen unter andern an: daß das Pulver von einem sehr bittern Geschmack ist, sich auf glühenden Kohlen entzündet, nach der Verdampfung einen kohligen Rückstand hinterläßt, wie auch während derselben einen weißen, dicken Rauch und besondern Geruch ausstößt[3]); die Schwefelsäure ertheilt ihm eine schwarze,

---

1) Annals of philosophy. Jun. 1824,
So auch Berzelius Jahrbücher. 1826. S. 240.

2) Journal de Chimie medicale 1, 276.

3) So enthält es auch durch die Strychnine einen Gehalt an Stickstoff.

die Salpetersäure eine dunkle orangeartige Farbe; durch das Kochen mit Wasser erhält man eine gelbliche, bittere, opalisirende Flüssigkeit, die durch Galläpfeltinctur gelblich-weiß, durch Salpetersäure roth, durch Ammoniak braun gefärbt erscheint.

Im Magen und Duodenum des vergifteten Individuums fand man eine graue flüssige Materie, welche mit durch Schwefelsäure schwach gesäuertem Wasser nach zehn Minuten eine Flüssigkeit gab, die filtrirt eine gelbliche Farbe und bitteren Geschmack besaß, auch durch Salpetersäure dunkel orangefarben gefärbt wurde. Der Säure-Ueberschuß wurde durch kohlensauren Kalk gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockniß verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Die geistigen Flüssigkeiten bis zur Syrupsdicke verdunstet, schmeckten sehr bitter wie Brucine und Strychnin; Ammoniak erzeugte einen Niederschlag darin, und Salpetersäure bewirkte eine orangeartige Färbung.

§. 116.

Die Abscheidung der geringen Menge der Strychnine und ihrer Salzverbindungen aus den genossenen Speisen, kann auf eine ähnliche Weise durchgeführt werden, wobei stets die Behandlung mit freier Säure zu empfehlen ist, um vorerst Strychnin, etwa abgeschieden, in gelösten Zustand zu versetzen.

Schon mehr Aufmerksamkeit erfordert die Untersuchung des Blutes oder einer bluthaltigen Flüssigkeit auf Strychnin, besonders bei kleinern Gaben dieser Letzteren. Ich bin versichert, daß in diesem gedachten Falle, wie namentlich durch Vergiftung mit Pfeilen oder Einspritzungen, nur die Art des Todes mehr aus den äußeren Symptomen ermittelt werden dürfte. Doch habe ich versucht, bei etwas größeren Gaben, bis 4 Gran des Strychnins auf 8 Unzen frisches Blut gesetzt, die Ausmittelung zu veranlassen. Ich habe bereits oben der Veränderungen mit dem Blute gedacht.

Die, besonders nach mehreren Tagen schwärzlich gewordene Flüssigkeit wurde mit hinlänglicher Menge Essigsäure versetzt, und gelinde erwärmt, wobei eine Coagulation des Blutes erfolgte, und sich der Cruor abschied, so auch das Blutwasser, jedoch noch einigermaßen mit Ersterem vermengt blieb. — Ein hinreichender Zusatz von reinem Wasser trennte die nicht coagulirte Substanz. Beide wurden durch die Filtration geschieden, und zuvörderst das noch röthlich gefärbtes Blutwasser enthaltene Fluidum, einer Reinigung mit vegetabilischer Kohle unterworfen, auch wiederholt filtrirt, und bei gelinder Wärme durch Abdunstung mehr eingedickt. Der Rückstand stellte eine etwas gefärbte, durch Antheile der freien Essigsäure säuerlich reagirende Substanz dar, welche zu gleicher Zeit noch thierischen Eiweißstoff eingemengt enthielt.

Sie wurde aufs Neue mit Wasser gelöst, sodann mit reiner Talkerde versetzt, und nach vollkommener Neutralisation zur Trockniß verdunstet. Die rückständige Masse war nun aus essigsaurer Talkerde, wenigem Eiweißstoff und abgeschiedener Strychnine zusammengesetzt. Durch Wiederauflösung in geringer Menge des Wassers wurde die essigsaure Talkerde und das Eiweiß weggeschafft. Auf dem Filtrum verblieb die Strychnine mit weniger überschüssiger Talkerde vermengt. Beide wurden durch die Behandlung mit Alkohol bei gelinder Wärme geschieden, und die weingeisthaltige Flüssigkeit gab deutlich durch Verdunstung und weitere Prüfung die Gegenwart des gedachten giftigen Stoffes zu erkennen. Die Untersuchung des Blutkuchens schien mir auf diese Weise unnöthig zu seyn. — Zu bemerken ist noch, daß bei der Vergiftung des Blutes mit salpetersaurer Strychnine dennoch auch immer (abgerechnet, daß das Blut durch freie Säure zersetzt werden muß) ein Zusatz der Essigsäure gewählt werden mußte, da jene Verbindung

durch die thierischen Stoffe eine Zersetzung zu erleiden scheint, und sich hier zugleich ein Antheil des Welterschen Bitters erzeugt. —

Wenn nach längerer Zeit bei schon statt findender durch sich selbst erzeugter Zersetzung (Verwesung) des strychninhaltigen Blutes, namentlich bei einer Wahrnehmung des Geruches nach Schwefelwasserstoffgas und anderer Anzeigen der Verwesung, dasselbe auf Strychnin untersucht werden soll, so wird man diesen Stoff nicht mehr so auffinden, höchst wahrscheinlich, da derselbe eine Entmischung erlitten hat. Hauptsächlich war dieses der Fall bei dem mit salpetersaurem Salze vermischten Blute. —

§. 117.

Untersuchungen dieser Art können nun auch bei der Brucine und ähnlichen Substanzen, die eine giftige Einwirkung aufs Blut zeigen, berücksichtiget werden. Jedoch muß zu sicheren Anzeigen, wie ich bereits oben erwähnte, wenigstens ein Mischungsverhältniß von 6 Gran der Stoffe auf 16 Unzen des Blutes vorhanden seyn. Die Gegenwart verschiedener Salze ändert nichts in dem Verfahren ab; jedoch dürfte in den meisten Fällen ein größerer Zusatz von freier Säure angewandt werden, um die Löslichkeit der Strychnine zu vermehren. —

§. 118.

Ich habe unter verschiedenen Verhältnissen das Pulver von **Nux vomica** mit Speisen vermengt und so die Untersuchung vorgenommen. Man sucht auf diese Weise vorerst durch Schlämmen das Pulver in einem suspendirten Zustande in der abgegossenen Flüssigkeit zu erhalten, und lässt es hieraus absetzen. Man bringt es auf Leinwand und behandelt dasselbe nach dem Trocknen auf Darstellung der Strychnine und Brucine, und zwar in der Verbindung mit Salpetersäure. Es

wird mit gewässertem Alkohol digerirt und nun so lange essigsaures Blei hinzugefügt, als ein Niederschlag erzeugt wird. Die hierdurch von fremdartigen Substanzen befreiete Flüssigkeit, wird filtrirt, verdunstet bis zur Hälfte und nun nach dem Erkalten mit gebrannter Magnesia versetzt. Diese bemächtigt sich der Igasursäure, und die alkaloidischen Substanzen werden nebst der Talkerde gefällt. — Der Niederschlag wird wiederholt mit kaltem Wasser geschlämmt, getrocknet und nun mit Alkohol von 85 p. c. in der Wärme wiederholt digerirt. — Brucine nebst Strychnine werden gelöst. Bei behutsamer Verdunstung scheidet sich Strychnine zuerst ab, Brucine bleibt eher in der rückständigen Flüssigkeit gelöst, und von der ausgeschiedenen Strychnine kann es größtentheils durch Abwaschen mit verdünntem Weingeiste entfernt werden. Das getrocknete Pulver wird nun mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, die Lösung filtrirt, und im Uhrgläschen der gelinden Verdunstung ausgesetzt, wobei das Salz in nadelförmigen, büschelartig zusammengehäuften Krystallen anschießt. (Man vergleiche nun die obengedachten Eigenschaften.) Schwierig ist es, das gedachte Pulver von Krähenaugen aus mehlartigen Speisen zu sondern, da diese lange damit vermengt bleiben. Den Umständen nach muß hier mehr Wasser, oder auch gleich eine Behandlung der concentrirten Masse mit Alkohol vorgenommen werden, aus deren letzterer Lösung sodann die Strychnine weiter getrennt werden kann.

Zur gedachten Rubrik gehören nun:

Die Pfeilgifte der Indianer der Südseeinseln.

Wir haben hier das für den thierischen Organismus so schädliche Upas-Gift zu berücksichtigen, von welchem namentlich Upas tieuté und Upas anthiar bekannt sind.

Leschenault brachte im Jahre 1805 zuerst das Upas-Gift von der Insel Java mit, woselbst er sich auch von dessen Zubereitung, Anwendung u. s. w. überzeugte. Er fand, daß das Upas tieuté von einer Species der Strychnos gewonnen wird, die nach ihm den Namen Strychnos tieuté erhielt, dagegen das Upas anthiar, als ein gemengt harziger Saft aus Anthiaris toxicaria, der Familie der Urticeen angehörig, gewonnen wird. — Die Berichte, welche von andern Reisenden über den Boaupas-Baum auf Sumatra, Java u. s. w. gegeben wurden, beruhen meistens auf fabelhaften Uebertragungen. Unter denjenigen Abhandlungen, welche speciell und mit Umsicht dieses Gift verhandeln, sowohl in physisch-chemischer als auch therapeutischer Beziehung, nennen wir namentlich

1) Die Abhandlung Leschenaults in den Annales du Muséum d'histoire naturelle. VIII. 456.
2) Dissertatio etc. sistens historiam veneni Upas anthiar etc. de J. Schnell. Tubing. 1815. Meistens in ärztlicher Beziehung.
3) Vorzüglich in chemischer Hinsicht „die Untersuchungen des Upas-Giftes von Pelletier und Caventou in den Annales de chimie et de physique. Tom. XXVI. p. 44 etc. Von da in mehreren Journalen.

Auch andere achtungswerthe Männer und Gelehrte, Magendie, Delille, Dr. Emmert, Trommsdorf, beschäftigten sich, die Ersteren hauptsächlich aber nur hinsichtlich der Wirkungen auf den thierischen Körper, mit diesem Gifte. Diese kommen in der Hauptsache darin überein, daß dasselbe als ein höchst gefährliches Gift in Anspruch genommen werden muß und beide nach Pelletier und Caventou's Bestätigungen so die Wirkung äußern, daß:

1) Upas tieuté, bei geringen Dosen mit dem Blute vermischt, als das Wirksamste erscheint und auf ähnliche Weise wie das Strychnin tödtet, nämlich in wenigen Augenblicken mit Symptomen des Starrkrampfes (Tetanus).

2) Upas anthiar bei etwas größeren Dosen nach längerem Zeitraum unter Erzeugung von Convulsionen, Symptomen von Leiden des Darmkanals, Erbrechen, Diarrhoe, die tödtliche Wirkung ausübt. —

Die Anwendung geschieht für die Jagd mit Pfeilen von Bambusrohr, bei Kriegszeiten gegen den Feind mit solchen, die an ihrer Spitze einen kleinen Haifischzahn oder eine Kupferplatte besitzen, welche in einer geringen Vertiefung im Schafte des Pfeils, durch das klebrige Gift festgehalten werden, welches die Wärme des Blutes diesem sich in der Circulation mittheilt. Gewöhnlich ist der Mechanismus an diesen Waffen so, daß die Spitze im Körper zurückbleibt.

Mehr auf die gedachte Weise, als innerlich, zeigen sich die heroischen Wirkungen dieser Pflanzengifte. —

§. 119.

Ich würde diese Substanz nicht als einen Gegenstand der Verhandlungen gewählt haben, wenn es mir nicht möglich gewesen wäre, vom Upas tieuté und Upas anthiar durch die Güte eines wissenschaftlichen Freundes, des Hr. Dr. Westrumb in Hameln, Proben in solcher hinreichenden Quantität zu erhalten, daß sich manche Versuche damit anstellen ließen. Ich habe dabei die chemischen Arbeiten Pelletiers und Caventou's berücksichtiget, und will schon im Voraus erwähnen, daß, obgleich mancher der Versuche von mir bestätiget wurde, ich noch einige bemerkenswerthe Eigenschaften vorfand. — Uebrigens verweise ich auf jene bekannten Arbeiten. —

Es ist bekannt, daß sich diese Pflanzengifte selbst unter Einfluß von mittlerer Temperatur, der Luft u. s. w., selbst lange Zeit hindurch halten und wirksam erscheinen. —

Untersuchung der Pflanzengifte.

I. Upas tieuté.

a. Physische Kennzeichen.

1) Die Farbe war:
   a. In Masse dunkelbraun.
   b. Zerrieben, wobei die Substanz etwas feucht wurde, ins Hellröthliche übergehend.
2) Die Consistenz dem etwas erhärteten Opium ähnlich.
3) Das spec. Gewicht ähnlich dem Letztern.
4) Geruch, für sich nicht vorhanden, erwärmt gleichsam ammoniakalisch. Im erhitzten Zustande Letzterer bemerkbar.
5) Geschmack, ungemein stark und bitter, die Zunge bei der geringsten Dosis gleichsam für Augenblicke lähmend.
6) Behandlung mit Wasser. Selbst damit verrieben, erscheint es nicht völlig lösbar, sondern es hinterbleibt ein graulich-röthliches Sediment (wovon weiter unten). Die Lösung ist orangegelb von bräunlicher Farbe.
7) Kalter absoluter Alkohol. Dieser löst etwa davon drei Viertheil auf, wobei durch Unterstützung der Wärme der Rückstand noch um die Hälfte vermindert wird. Das Zurückbleibende scheint aus fremdartigen Unreinigkeiten zu bestehen, z. B. Kieselsubstanz ꝛc. Bei der Verdunstung auf einem Uhrgläschen setzt sich ein weißlicher krystallinischer Anflug aus der gelösten Substanz ab. —

8) Schwefeläther greift es nicht bemerkbar an, eben so wenig die fetten und ätherischen Oele.

9) Unter Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft, scheint es diese Letztere anzuziehen. —

b. chemische Kennzeichen; allgemeine.

10) Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier, indem dieses geröthet wird. Diese Reaction bleibt, selbst wenn jene verdunstet wird, wobei sich zugleich auch ein weißlicher Anflug erzeugt. Namentlich war dieser Umstand früher noch nicht aufgefunden. —

11) Das in Wasser unlösliche Sediment wurde gehörig ausgewaschen, und zeigte unter der Lupe oder im Sonnenlichte beleuchtet, krystallische Körner, deren Untersuchung weiter unten folgt.

12) Aetzkalilauge, damit in Berührung gebracht, bewirkte zuerst ein weißliches Magma, bei größerem Zusatz wiederum lösbar erscheinend.

13) Die concentrirte Salpetersäure, unmittelbar mit dem Upas tieuté in Verbindung gebracht, erzeugte eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine grünlich-gelbe Farbe annahm, und wobei sich die Masse leicht auflöste.

Diese Eigenschaft wurde besonders von Pelletier und Caventou in Anregung gebracht, welche jedoch keine rothe Färbung, sondern sogleich eine dem Chromoxide verwandte Grüne aufgefunden hatten. Die Ursache davon sehen sie in der Gegenwart einer eigenthümlichen braunen Materie, dem Bassorin verwandt.

14) Wurde die Pflanzensubstanz mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht, so fand die anfangs röthliche Färbung

im minderen Grade statt, und sie erschien mehr gelblich.

15) Andere Säuren verhielten sich abweichend hinsichtlich der Eigenschaften.

16) Bei der Verdunstung der Salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten in gelinder Wärme, blieb ein krystallinisch körniger Rückstand, wiederum leicht in Wasser lösbar.

§. 120.

Es wurde jetzt zur specielleren chemischen Untersuchung geschritten, und zuerst die Eigenschaften der laut 11. sich durch die Lösung mit kaltem Wasser ablagernden kristallinischen Substanz in nähere Betrachtung gezogen. —

Die Farbe derselben war noch immer bräunlich, der Geschmack höchst bitter, etwas scharf. Sie löste sich leicht in Alkohol und den Säuren auf, und besaß noch folgende eigenthümliche Kennzeichen:

a. Die alkalische Lösung wurde durch kleesaures Ammoniak getrübt. Der Niederschlag war in weniger Salpetersäure lösbar. —

b. Die reine Gallussäure, so auch die Tinctur, erzeugten weißliche Trübungen, ebenfalls durch Säuren verschwindend. —

c. Aetzkalien bewirkten röthliche Färbungen. Zur Trockniß verdunstet, blieb eine kristallinisch-körnige Masse, leicht in Säuren lösbar, zurück. —

d. Schwach geröthetes Lakmuspapier wurde nach längerer Berührung wiederum mit blauer Farbe hergestellt. —

e. Salpetersäure damit in Verbindung gesetzt, erzeugte eine dunkelgelbe, sich nach und nach ins Grünliche neigende, Flüssigkeit. Erwärmt bleibt diese Farbe, und hinzugesetztes Zinnoxidul bewirkte nach einiger Zeit eine

größere Entfärbung der grünlich-gelben Masse, jedoch prädominirte die erstere Farbe stets. —

f. Quecksilberoxidul- und Silbersalze bewirkten mehr oder minder Trübungen und Niederschläge. —

g. Durch Säuren wurde die Masse leicht gelöst, namentlich Salpetersäure, welche bei vorsichtigem Verdunsten der Verbindung auf einem Uhrgläschen weiße durchsichtige Kristalle erzeugte. Diese Letzteren wurden durch kleesaure, gallussaure, metallisch-adstringirende Salze u. s. w. zersetzt. —

§. 121.

Die wäßrige Lösung des Upas tieuté schien mir, vermöge der laut 10. citirten Eigenschaften, das Rothwerden des Lakmuspapiers betreffend, einer besondern Untersuchung würdig. Sie wurde von dem oben gedachten kristallinischen Sediment gesammelt und näher untersucht.

a. Der Geschmack war bitter, etwas zusammenziehend.

b. Die Farbe bräunlich.

c. Auch in der verdünnten Lösung bewirkten gallussaure Verbindungen noch beträchtliche Trübungen nach einiger Zeit.

d. Zinnoxidul eine weißlich-blaue Trübung.

e. Salpetersaures Quecksilberoxidul einen weißlichen Niederschlag, in weniger Säure wiederum lösbar.

f. Essigsaurer Baryt einen weißlich-grauen Niederschlag von körniger Beschaffenheit. Hinzugesetzte Salpetersäure löst denselben nicht vollkommen wieder auf, verändert ihn jedoch so, daß ein pulveriger zurückbleibt.

g. Salpetersaures Silberoxid eine opale Trübung, durch überschüssiges Ammoniak verschwindend, nach einiger Zeit eine bräunliche Farbe erhaltend.

h. Salzsaures Eisenoxid bewirkt in der wäßrigen Lösung eine ins Schwärzliche sich neigende Färbung, dann Trübung, durch Salpetersäure verschwindend.

i. Essigsaures Bleioxid erzeugt einen bedeutenden weißen Niederschlag, in Salpetersäure vollkommen lösbar.

k. Quecksilberoxidsalze verhielten sich wie mehrere andere Verbindungen indifferent.

l. Essigsaure Kupferlösung bewirkte einen weißlich-grünen Niederschlag, erst nach längerer Einwirkung freier Säure wiederum lösbar.

m. Gold- und Platinlösung verhielten sich neutral u. s. w.

§. 122.

Die Verhandlungen von seiten der gedachten französischen Chemiker, scheinen zu beweisen, daß das wirksame Princip im Upas tieuté unter andern als Strychnin in Anspruch genommen werden kann, und in der That werden die Versuche, welche ich mit der kristallinischen Materie anstellte, dasselbe Resultat liefern. —

Ferner hatten jene Chemiker gefunden, daß noch mit jenem Strychnin zwei andere Materien verbunden sind, wovon

a. die eine bräunlich gefärbt, wenig in Wasser lösbar ist, und die Eigenschaft besitzt, durch Salpetersäure eine intensiv grüne Farbe anzunehmen. Diese ist eine dem Bassorin verwandte Substanz. Sie ist löslich in Alkohol und sonst übereinstimmend mit einem ähnlichen Stoffe in der falschen Augusturarinde.

b. Dann ein gelber Farbestoff, als sonstiger Begleiter des Strychnins in der Nux vomica und Ignatiusbohne. Dieser besitzt die Eigenschaft, vermittelst Salpetersäure eine rothe Farbe anzunehmen, zerstörbar durch schweflige

Säure und Zinnoxidulsalz, ein Verhalten, welches mit dem Strychnin selbst übereinstimmend erscheint. —

Diese Substanzen lassen sich leicht trennen. — Durch Magnesia erhielten sie aus diesem Gifte ein Strychnin, von Salpetersäure grün gefärbt werdend, wobei der gelbe Farbestoff in der Lösung zurückbleibt, und nach dem Abdampfen frei von Strychnin erhalten werden kann. Diese grüne Farbe rührt von der erstgedachten braunen Materie her, welche Letztere abgeschieden werden kann, wenn das Strychnin mit einer Säure gesättigt und die Lösung mit Kohle behandelt wird. —

Pelletier und Caventou führen, wie oben erwähnt, die von mir aufgefundene Eigenschaft, das Röthen des Lakmuspapiers durch die wäßrige Lösung, nicht an [1]), demzufolge sie auch die Gegenwart einer freien Säure im Upas tieuté leugnen. Uebrigens sehen sie die Isagursäure, mit der Strychnine verbunden, jedoch in einem sehr geringen Verhältnisse, als einen Bestandtheil im Upas-Gifte an, und äußern sich darüber so, daß „da 1 Theil der Säure gegen 10 Theile Strychnine zu sättigen im Stande sey, nur in obengedachter Substanz wenig Säure vorhanden, und bei der geringen Menge des Upas, womit sie die Beobachtungen anstellten, jene Säure nicht weiter näher zu bestimmen seyn würde. Zufolge der Eigenschaft, mit Kupfersalzen gewisse Niederschläge zu erzeugen, sind sie bereit, die gedachte Säure als Isagursäure anzuerkennen, welche sich übrigens sehr der Apfelsäure nähert. —

Um diese Säure näher zu erforschen, stellte ich die obengedachten Versuche und andere an, aus denen ich noch anführe, wie das Upas tieuté, mit etwas Salpetersäure erhitzt und fil-

---

1) So auch Trommsdorff im Jahre 1813 nicht. J. d. Pharmacie. Bd. 22. 11. Stück.

trirt, die Eigenschaft bekam, auch lösliche Kalksalze zu zersetzen, und einen, dem apfelsauren Kalke ähnlichen, Niederschlag zu erzeugen. Ich bin daher geneigt, zu vermuthen, daß die Isagursäure in einem neutralen Zustande mit der Strychnine verbunden ist, dagegen die freie Säure des Upas tieuté in Apfelsäure, so reichlich im Pflanzenreiche verbreitet, bestehen könnte. —

Die Hauptbestandtheile des Upas wären daher, nach Pelletiers und meinen Versuchen, Strychnine an Isagursäure gebunden, Apfelsäure, die braune bassorinähnliche Substanz, sodann eine eigenthümliche Farbensubstanz.

II. Upas anthiar.

a. Physische Kennzeichen.

1) Die Farbe war:
   a. in Masse dem Opium verwandt;
   b. zerrieben mehr röthlich-braun.
2) Fester wie bei Upas tieuté.
3) Bei der Erwärmung ähnliche Erscheinungen, wie beim vorigen, liefernd.
4) Geschmack sehr bitter, auffallend hintennach mit einer Schärfe, der Senega gleich, begabt. Mehr wie bei dem vorigen spürt man bei sehr geringer Dosis eine gewisse Lähmung der Zunge u. s. w.
5) Mit Wasser erzeugt es eine bräunliche Emulsion, ein Sediment ablagernd.
6) Alkohol löst eine größere Masse wie von jenem. —
7) Aether wird wenig davon gefärbt.
8) Scheint mehr die Feuchtigkeiten anzuziehen, wie das Vorige. —

b. Chemische Kennzeichen, allgemeine.

9) Die wäßrige Lösung reagirt beträchtlich auf Lakmus-papier.

10) In gleicher Beziehung die alkoholische.

11) Das im Wasser unlösliche Pulver besteht aus einer körnerartigen zusammenhängenden Substanz, in Alkohol lösbar.

12) Aetzkalilauge verhielt sich ähnlich wie bei Upas tieuté.

13) Concentrirte Salpetersäure bewirkte bald eine totale Lösung der Substanz und bildete eine röthliche Flüssigkeit. Gelinde verdunstet, erschien eine körnerartige, kristallinische Masse als Rückstand.

14) Verdünnte Salpetersäure bildete eine mehr gelbliche Masse u. s. w.

§. 123.

Zur näheren Prüfung der Masse wurden nachstehende Versuche vorgenommen, und zwar bei größeren Dosen, als bei dem vorhergehenden Gifte, da es die Quantität erlaubte.

Ein Theil Upas anthiar wurde längere Zeit im Agatmörser mit kaltem Wasser abgerieben und die Flüssigkeiten filtrirt, wobei das obengedachte bräunliche Sediment zurückblieb. — Diese wäßrige Lösung besaß folgende Eigenschaften:

a. die Röthung des Lakmuspapiers.

b. Durch Ammoniak erschien eine röthliche Färbung, späterhin etwas Trübung.

c. Essigsaures Blei bewirkte eine weißliche Trübung, erhitzt verschwindend.

d. Salzsaures Eisenoxid anfangs unverändert, späterhin eine schwärzliche Trübung veranlassend, in Salpetersäure wiederum lösbar.

e. Essigsaurer Baryt eine in Säure unlösliche Trübung.

f. Salpetersaures Silberoxid erzeugte eine rothbräunliche Färbung.
g. Salpetersaures Quecksilberoxidul unverändert.
h. Gallustinctur eine Trübung in Säure lösbar.
i. Salzsaures Zinnoxidul, unverändert.

§. 124.

Die Untersuchungen von Pelletier und Caventau gehen dahin aus, daß das Upas anthiar

1) ein elastisches Harz enthält, welches sich abscheidet, wenn die Masse mit kochendem Wasser behandelt wird, wobei das Harz oben aufschwimmt.
2) Ist eine in Wasser und Alkohol schwerlösliche, dem Bassorin ähnliche, Materie vorhanden. Diese beiden genannten Substanzen sind nach den damit angestellten physicalischen Versuchen nicht als Causa efficiens der giftigen Eigenschaften jener Substanz zu betrachten, sondern dieses ist
3) ein in Wasser und Alkohol löslicher Stoff, von brauner Farbe, der, durch Behandlung mit thierischer Kohle, den grösten Theil seiner Farbe verliert, und nach der Verdunstung eine körnige kristallisirte Masse hinterläßt. — Diese Materie scheint ein Salz von einer Pflanzensäure mit einer im Wasser auflöslichen, vegetabilischen Salzbasis zu seyn, und kann als giftiger Bestandtheil in Anspruch genommen werden. —

Was die physiologischen Versuche betrifft, so verweise ich, wie auch um Wiederholungen zu vermeiden, auf die gedachten Abhandlungen selbst, und füge nur hier noch das hinzu, was mir mehr neu und interessant erscheint. —

Ich habe oben eines Sediments erwähnt, das bei Behandlung mit Wasser zurückbleibt, und welches laut den ange-

stellten Versuchen von 13, 14. mit Säuren eine kristallinische Materie bei der Verdunstung erzeugt. —

Dieses Letztere ist im absoluten Alkohol ebenfalls lösbar, so auch in erwärmtem Wasser nach und nach. Unter verschiedenen Versuchen, welche ich damit anstellte, wohin auch die der Löslichkeit u. s. w. gehören, will ich noch erwähnen, daß:

1) die salpetersaure Lösung durch Ammoniak zuerst etwas geröthet und dann getrübt wurde. —
2) Besaß das Sediment einen sehr bitterlichen, scharfen Geschmack. —
3) Wurde die Lösung durch Gallussäure und Tinctur getrübt. Niederschläge im absoluten Alkohol und Salpetersäure wiederum lösbar. —
4) Schien das Pulver auch mit anderen Säuren kristallinische Verbindungen einzugehen, welche Versuche sämmtlich, auf Uhrgläschen der Selbstverdunstung ausgesetzt, unternommen wurden. —

Es ist zu bedauern, daß die Herren Pelletier und Caventou nur eine sehr kleine Portion dieses Giftes zu ihren Versuchen besaßen, um nicht auch die Letztgenannten gewiß wichtigen Puncte mit aufgehellt zu haben. Sie gestehen dieses selbst, indem sie erwähnen: „Leider hatten wir nicht genug von jener Materie, um salzartige Verbindungen hervorzubringen. Diese Art von Versuchen würde uns jedes Zweifels über die Natur dieser Substanz enthoben haben u. s. w. —

Uebrigens will ich noch erwähnen, wie sich mir verschieden diese salzartigen Verbindungen, meistens in gestreiften, prismatischen, auch körnigen Kristallen deutlich zu erkennen gaben, und wie

5) die salpetersaure noch gelblich gefärbte Verbindung auch

durch salzsaures Zinnoxidul bei der Erwärmung größtentheils eine Entfärbung erlitt. —

Nach diesen angeführten Beobachtungen möchte ich nicht abgeneigt seyn, außer denen von den gedachten Chemikern angeführten Stoffen, welche sich leicht nach ihrer Angabe trennen ließen, auch die Gegenwart des Strychnins in dem Upas anthiar anzunehmen. —

Eine Einwirkung der Kupfersalze, sowohl auf die wäßrige als alkoholische Lösung, wie bei Upas tieuté gezeigt worden ist, habe ich nicht wahrgenommen, und es sind zu Folge der Untersuchung, keine sprechende Beweise für die Gegenwart der Isagursäure vorhanden, vielleicht daß auch durch die Nichtexistenz derselben dieses zweite Gift eine größere Schärfe besitzt, da das Strychnin im ungebundenen Zustande ist. Die Gegenwart der freien Pflanzensäure scheint mir auch hier vollkommen erwiesen zu seyn. —

Die Reaction auf Eisensalze wird auch schon in der obengedachten Dissertation von Schnell u. s. w. berücksichtiget; es ist dieses einer gerbestoffhaltigen Substanz, welche innig mit der Strychnine verbunden ist, zuzuschreiben. Bei dem Anthiar-Gifte ist sie in größerer Menge vorhanden, als bei dem Upas tieuté.

Als Bestandtheile dieses Upas anthiar möchten demnach vorhanden seyn:

- Die harzähnliche Substanz.
- Die in Alkohol und Wasser schwerlösliche bassorinähnliche Materie.
- Ein tanninartiger Stoff.
- Strychnin.
- Apfelsäure.

§. 125.

Die hier verhandelten Pflanzenalkaloide sind nun diejenigen,

gen, welche noch einigermaßen eine Ausmittelung zuließen, und deren Existenz erwiesen ist. Wir wissen, wie unzulässig dies ferner mit andern Substanzen der Fall ist, und ich habe desfalls auch Anstand genommen, sie hier zu verzeichnen, hauptsächlich, da ich vergeblich besondere, ihnen zugehörige Eigenschaften, wodurch sie sich bei Vergiftungsfällen chemisch characterisiren, aufzufinden suchte. Hierher gehört Conin, Atropin u. s. w. Bei Atropa belladonna habe ich die reifen Beeren einer Untersuchung dahin unterworfen, daß ich den Saft derselben mit verschiedenen Substanzen vermengte, und so nach einiger Zeit untersuchte. Ich fand hier eine rasche Veränderung desselben und sehr bald säuerliche Gährung vorhanden, die zugleich mit Zerstörung des Farbestoffes verbunden war. Der Saft wird für sich zwar durch verschiedene Metallsalze verändert, jedoch sind dieses Eigenschaften, die er mit denjenigen anderer Früchte theilt. —

Bei Vergiftungen mit den Beeren möchte daher die Section oder die ausgeworfene Masse das Nähere bestimmen, ob nämlich noch unverdauete Substanz vorhanden war, und hier muß der botanische Character entscheiden.

Aehnliches ist bei verschiedenen Früchten der Solaneen zu berücksichtigen, die sich auf chemischem Wege durchaus ihrer Natur nach nicht ermitteln lassen. — Manche derselben dürften wir ohne dies aus der Classe der Gifte streichen, so wie auch der verdienstvolle Link verschiedentlich in seinen Vorträgen u. s. w. äußerte. —

Als Pflanzen, deren Früchte und Beeren noch Veranlassung zu Vergiftungen bei unerwachsenen Personen geben könnten, verzeichnen wir noch diejenigen von Arum maculatum L. (Familie der Aroideen) und Daphne Mezereum L. (Thymeleen Exogenae Link). Aber auch hier habe ich aus

denen im Sommer 1828 angestellten chemischen Versuche **nichts** Erhebliches entnehmen können, und es dürfte weniger die chemische Reaction, als die Erkennung des botanischen Characters der Früchte zur sicheren Ermittelung hinführen. — Schärfe u. s. w. ist dabei zu berücksichtigen, wenn noch Ueberbleibsel der Prüfung unterworfen werden können. —

Ich habe am Schlusse dieser Abtheilung noch das Verhalten einiger schädlichen Pflanzenstoffe in Absuden u. s. w. nachfolgen lassen, wohin namentlich Columbawurzel und der Saamen des Stechapfels zu zählen sind, da bei diesen einige Eigenthümlichkeiten vorhanden sind, und außerdem eine Vergiftung nicht zu den seltenern gehören dürfte.

§. 126.

Die **Columbawurzel** verdient einer näheren Erwähnung unter denjenigen Pflanzenkörpern, die ich im Allgemeinen in der Einleitung als solche beschrieb, deren Gemengtheile als problematisch angenommen werden dürften. — Vornehmlich handelt es sich hier von der unächten, oder bei geringen Dosen giftig wirkenden Columbawurzel. — Wir verdanken dem verewigten Professor **Stoltze** in Halle die erste Entdeckung derselben [1]). Auch er hatte sich von den giftigen Eigenschaften derselben überzeugt, und zugleich die physischen und chemischen Kennzeichen **Beider**, im Vergleich zu einander, beschrieben.—

Einige Schriftsteller neuerer Zeit scheinen nicht abgeneigt zu seyn, auch der officinellen Columbawurzel von Zeit zu Zeit schädliche Eigenschaften beizulegen, ob dies nun der Zeit des Einsammelns, gewissen Localumständen u. s. w. zuzuschreiben ist, konnte bis dahin nicht näher untersucht werden. Doch dürfte

---

1) Berliner Jahrbuch. 1820. S. 482. u. s. f.

auch wohl angenommen werden, daß eine Verwechslung beider gedachten rohen Pflanzenkörper statt gefunden habe. —

Zu berücksichtigen ist hier nachfolgende Bemerkung unsers verehrten Dulks [1]). Buchner (Repertorium XXIV. 2. 1826. S. 257.) bemerkt, daß der gelbe, bittere Bestandtheil der Columbawurzel nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in Aether auflöslich ist, und aus der wäßrigen Lösung des geistigen Extractes durch essigsaures Blei nicht gefällt wird; woraus hervorzugehen scheint, daß er ebenfalls zu den Alkaloiden gehöre.

Da die Mutterpflanze der Columbawurzel, eben so wie die der Kokkelskörner, ein Menispermum ist, so steht zu vermuthen, daß auch in dieser Wurzel Picrotoxin sich werde finden lassen. Für die starke Wirkung der Columbawurzel zeugt folgender von Buchner angestellte Versuch: ein Gran von dem trocknen, mit Aether ausgezogenen, und durch Wiederauflösung in Wasser von dem wachsartigen Bestandtheile gereinigten Columbaextract, wurde einem Kaninchen in die Wunde gebracht, und erwirkte nach 10 Stunden den Tod.

Ich habe wiederholte Versuche auf die Gegenwart des gedachten giftigen Stoffes angestellt, jedoch war es bis dahin mir noch nicht gelungen, wirkliche Picrotoxine darzustellen.

§. 127.

Wir haben hier hauptsächlich mit den chemischen Kennzeichen der Columbawurzeln uns zu beschäftigen, da wenigstens die in dem Körper vorgefundene, oder durch Erbrechen weggenommene Substanz, dermaßen eine Veränderung erlitten hat, daß wohl schwerlich die Cohärenz, Farbe u. s. w. zu erkennen

1) Dulk preußische Pharmacopöa. Artikel Columba. III. Lieferung. S. 331.

seyn mögen, auch außerdem die ächte Columba, bei übereiltem Trocknen, jener ziemlich nahe kommt. Die geistigen Auszüge der beiden Wurzeln verhalten sich folgendermaßen:

1) Ist die Farbe der ächten (A) dunkelgoldgelb, der Geschmack sehr bitter, durch den Zusatz von Wasser bleibt sie klar und wird nicht getrübt.

2) Die Farbe der Tinctur der unächten (B) ist mehr hellgelb, ins Bräunliche übergehend. Der Geschmack ist weniger bitter und aromatisch, auch bewirkt sie durch die Verdünnung mit destillirtem Wasser einen nach und nach sich weißlich abscheidenden Niederschlag. — Durch Zusatz größerer Mengen Weingeistes ist jedoch derselbe wiederum lösbar.

3) Wird die Extraction von A durch salzsaures Zinnoxidul mit geringem Ueberschuß der Säure nicht im mindesten verändert. Dagegen wird bei B. momentan eine Trübung, und nach längerem Stehen ein weißlicher Niederschlag erzeugt. —

4) Das salzsaure Eisenoxid verhält sich gegen A neutral, dagegen erzeugt es mit B. (beide wie gewöhnlich mit Wasser verdünnt) für den ersten Augenblick eine schwärzlichgrüne Färbung, die nach späterem Stehen einen mehr schwärzlichen Niederschlag absondert.

5) Kalien färben A. etwas dunkler, B. erleidet eine mehr citronengelbe Färbung.

6) Gallustinctur erregt bei A. nach einigem Stehen eine Trübung. Aber auch bei B. findet eine solche nach längerer Zeit statt. — Bei Letzterer scheint sich stets ein voluminöser Niederschlag abzuscheiden. —

7) Essigsaures Blei erregt, zu der verdünnten Tinctur von A. gesetzt, durchaus keine Veränderung, mit B. dagegen ei-

nen weißlichen ins Bräunliche übergehenden voluminösen derschlag. —

8) Die Quecksilberoxidulsalze erzeugen hauptsächlich bei B. voluminöse, nach einiger Zeit sich trennende Niederschläge.

§. 128.

Die mit reinem Wasser aus ℥i der Wurzeln zu 4 Unzen Flüssigkeit bereiteten Infusionen verhalten sich folgendermaßen:

1) Ist der Geschmack von A. wiederum bitterlich=gewürzhafter wie B., außerdem die Consistenz mehr schleimig, und B. nach dem Erkalten durchsichtiger wie A.

2) Bewirkt essigsaures Blei in beiden Fällen, jedoch bei B. eine stärkere weiße Trübung.

3) Salzsaures Eisenoxid bewirkt eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche bei A. B. wird dagegen wiederum auffallend schwärzlicher gefärbt. — Auch sondert sich hier nach längerem Stehen ein Niederschlag. — Ueberhaupt erscheint die Reaction der Eisensalze stets als eine der sichersten.

4) Die Galläpfeltinctur erregt in der Regel in beiden Fällen nach einiger Zeit Trübungen. Auch hier muß ich den Beobachtungen Stoltzens widersprechen, welcher nur einen sich bei A. erzeugenden Niederschlag annimmt.

5) Kalien erregen in beiden Fällen eine dunklere Nüance der Farbe. — Bei B. wird dieselbe mehr bräunlich.

6) Salzsaures Zinnoxidul erzeugt in beiden Flüssigkeiten schmutzig=gelbe Niederschläge. So auch

7) salpetersaures Quecksilberoxidul, Trübungen, mit nachfolgenden voluminösen Niederschlägen.

§. 129.

Bei Untersuchungen der, aus dem Körper auf irgend einem Wege gebrachten Substanz, wenn dieselbe vielleicht einen

Absud der gedachten Wurzel, oder Letztere in Masse enthält, hat man noch manche Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen. — War der Absud vorhanden (angenommen, daß derselbe ohne Hülfe von brechenerregenden Mitteln, schon durch eigene Kraft die Ausleerung bewirkte), so muß darauf gedacht werden, daß bei der Gegenwart des gewöhnlichen Wassers schon durch die Blei- und Quecksilbersalze gewisse Trübungen entstehen. Hier würde daher die sicherste Reaction noch immer durch die Eisensalze bewerkstelligt werden können. Doch habe ich gefunden, daß bei Vorhandenseyn gelatinöser und schleimiger Ingredienzien auch die Reaction auf jenes Prüfungsmittel ungemein vermindert wird. Man wird daher hier am Zweckmäßigsten so handeln, daß die durchgeseihete und von den Gemengtheilen befreiete Flüssigkeit vorsichtig zur Trockniß verdunstet, und hierauf in der Kälte mit Alkohol der Digestion unterworfen wird. Diese ist im Stande, alle jene Substanzen der falschen Columba, welche hauptsächlich zur eigenthümlichen Reaction geschaffen sind, mehr isolirt zu extrahiren, und die nur im Wasser löslichen, fremdartigen Beimengungen zurückzulassen. — Ich habe absichtlich einen gerade nicht concentrirten Aufguß der unächten Columba mit schleimigen und mehligen Substanzen vermengt, und auf die benannte Weise näher der Untersuchung unterworfen.

Von den wirklich gallussäurehaltigen Aufgüssen u. s. w. unterscheidet sich eine solche Flüssigkeit schon durch die weit geringere Färbung und größere Bitterkeit, so auch die weniger adstringirende Substanz.

Die falsche Angusturarinde in ihren Absuden u. s. w. wird mehr oder weniger durch den Gehalt an Brucine errathen, welcher Stoff so leicht dem sorgsamen Beobachter nicht entgeht. (Man sehe jenen Artikel, wobei überhaupt über Untersuchungen dieser

Art noch einige Winke gegeben worden sind). — Die von uns schon häufig namhaft gemachten Abkochungen gewürzhafter Vegetabilien und Küchengewächse, scheinen vornehmlich beim Eisensalze der Reaction gerade nicht sehr hinderlich zu seyn. —

§. 130.

Fand man die Vergiftung durch die Pflanzensubstanz selbst geschehen, und wie denn zu vermuthen, in feinem Pulver, so wird das Flüssige sorgfältig durch die Leinewand vom Festen getrennt. — Man kann annehmen, daß durch Hülfe der thierischen Wärme ebenfalls der flüssigen Masse Bestandtheile der Columba (die außerdem leicht zu extrahiren ist) mitgetheilt worden ist, und daher diese nach vorhergehendem §. zu prüfen steht. — Der getrennte Körper qualificirt sich aber nun hauptsächlich zur Extraction mit Weingeist, und der Rückstand davon wiederum mit reinem Wasser, damit auf diesem Wege durch die vorbenannte sichere Prüfungsmethode das Corpus delicti nachgewiesen werden könne. —

§. 131.

Als sehr schwierig zeigen sich solche Untersuchungen, wenn der Magen oder die Contenta vielleicht metallische oder bedeutende saure Substanzen enthielten. —

Wein gefährdet in der Regel die gedachte Reaction nicht, Quecksilber- und Antimonial-Präparate würden aber die Sache sehr erschweren. Namentlich findet auch durch längere Einwirkung der Säure nach und nach eine Zersetzung dieser und ähnlicher Absude statt. So habe ich gefunden, daß gesäuertes Brod im Stande ist, nach einigen Stunden Berührung, in der Empfindlichkeit der Reaction, wie überhaupt bei dieser eine nachtheilige Veränderung hervorzubringen, wenn dasselbe mit jenen Infusionen bei mäßiger Wärme in unmittelbarer Berührung stand. —

§. 132.

Die **Saamen des Stechapfels**, Datura Stramonium, werden oft vom gemeinen Mann als äußerliches, linderndes Mittel, so auch vielleicht zu unerlaubten Zwecken benutzt. In letzterer Beziehung meistens in etwas gepulvertem Zustande und mit Branntewein versetzt. — Es ist bekannt, wie heroisch die Wirkungen, besonders im geistigen Auszuge sind.

Der geistige Auszug dieses Saamens besitzt für sich folgende Eigenschaften:

1) Ist die Farbe bei einem Theil des zerquetschten Saamens auf 16 Theile Weingeist nach mehrstündiger Digestion noch stets bräunlich-gelb.
2) Der Geschmack bitterlich scharf, hintennach brennend.
3) Findet keine Reaction auf gefärbte Papiere statt.
4) Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Wasser vermengten Tinctur momentan eine röthliche Färbung, nach und nach einen Niederschlag ablagernd.
5) Essigsaures Blei einen grünlich-gelben Niederschlag.
6) Salpetersaures Quecksilberoxidul zuerst einen grünlich-grauen Niederschlag, späterhin mehr schwärzlich werdend.

   In diesen und ähnlichen Fällen, die Wirkung des gedachten Quecksilbersalzes auf vegetabilische Stoffe betreffend, scheint es ausgemacht zu seyn, daß mehr oder weniger eine Desoxidation des Quecksilberoxiduls statt findet. In der That vermehrt sich nach längerer Zeit die tiefere Nüange der Farbe.
7) Zinnchlorür erzeugt einen weißlich-grünen Niederschlag.
8) Eisenchlorid bewirkt eine grauliche Färbung.

Auch andere adstringirende metallische Salze schienen Zersetzungen herbeizuführen.

9) Kalien vermehrten die bräunliche Färbung, und Ammoniak schien einen geringen flockigen Niederschlag abzusondern. Vielleicht Daturin.

IV. Flüchtige Stoffe.

Jodine und deren Verbindungen.

§. 133.

Obgleich Magendie [1]) die directe Schädlichkeit dieses so allgemein in Anwendung gesetzten Arzneimittels, einigermaßen in Abrede stellt, so sind dennoch von verschiedenen Aerzten hinreichende Beobachtungen vorhanden, wie man allerdings die Jodine unter den schädlich-wirkenden Substanzen mit Recht aufzuzählen vermag. — Ich selbst habe nach dem Genusse derselben und der Hydrojodinesäure, stets eine unangenehme Wirkung wahrgenommen, die sich hauptsächlich in Ekel (bei größern Dosen), Neigung zum Erbrechen und Schwächung der Verdauungswerkzeuge äußerte.

§. 134.

Soweit es hauptsächlich die Tendenz dieser Blätter anbetrifft, möchten wir die Jodine hinsichtlich ihrer Ausmittelung besonders von einer wichtigen chemischen Seite zu verhandeln haben. —

Es ist hier hauptsächlich der Umstand zu berücksichtigen,

---

1) Magendie „Bereitung und Anwendung einiger Arzneimittel u. s. w.

daß jener flüchtige Stoff in der Verbindung mancher thierischen und Pflanzen-Körper eine gewisse Modification erleidet, und dadurch die Ausmittelung mehr erschwert wird. Dies ist namentlich mit der Jodine selbst der Fall, minder mit den hydrojodinsauren Salzen. —

Ehe ich meine eigenen Beobachtungen anstelle, will ich zuvörderst diejenigen anderer Chemiker erwähnen, vornehmlich die Ausmittelung derselben in ihrer salinischen Verbindung.

§. 135.

Die meisten Verhandlungen, welche rücksichtlich des oben Gesagten seit einem gewissen Zeitraume erschienen sind, beschränken sich hauptsächlich auf die Auffindung der Jodine in den salinischen Rückständen, in welchen sie theils an Kali, theils an Kalk, durch den Wasserstoff als Hydrojodinsäure gebunden erscheint. So kann man diese Verbindung in dem eingeäscherten Rückstande mancher Seepflanzen, wie auch der Mutterlauge der Salzlaugen und des Seewassers wahrnehmen. — In manchen Fällen ist eine solche Verbindung gewiß als Product der vollführten Arbeiten zu betrachten. — Diejenigen, welche besonders über die Ausmittelung der gedachten Substanz ihre Beobachtungen mitgetheilt haben, sind Balard, Angelini, Liebig, Berzelius, Hensmans, doch nur insoweit, als es sich für die allgemeine Chemie eignete, und nicht speciell dem Gebiete der gerichtlichen Chemie angehörig. Die hauptsächlichsten Methoden, die für die Folge weiter unten nur dem Namen nach da angeführt werden sollen, wo ich von meinen eigenen Beobachtungen rede, und diese mit jenen verbinde, bestehen in Nachfolgendem:

Balard *) setzt der zu untersuchenden Flüssigkeit Stärke-

1) Annales de Chimie et physique. XXVIII. 178.

mehl und etwas Schwefelsäure hinzu, und gießt vorsichtig etwas wässriges Chlor darüber, welches specifisch leichter, sich nicht mit dem Vorigen vermischt. An den Berührungspuncten beider Flüssigkeiten wird nach und nach ein blauer Streif entstehen, der nach dem Grade der Verdünnung mehr oder minder Intensität besitzt und sich bei der Klarheit der oberen und unteren Schichten nicht verkennen lässt. Bei schwacher Bewegung entwickelt sich die blaue Farbe da, wo das Chlor mit der Flüssigkeit in Berührung gelangt; werden beide Flüssigkeiten durch Schütteln vereinigt, so verschwindet bei einem Ueberschuß von Chlor die blaue Farbe aufs Neue.

Cantu [1]) verdampft das Wasser, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die geistige Lösung, welche (bei Untersuchung der Mineralquellen) die salzsauren zerfließlichen Salze und das Jodinesalz enthält, löst den Rückstand in einer schwachen Stärkelösung auf, und setzt etwas Chlor zu, um die blaue Farbe zum Hervortreten zu bringen.

Liebig [2]) behandelt die Mutterlauge mit salpetersaurem Silber, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, und digerirt denselben mit Aetzammoniakliquor, wobei die Silberjodinverbindung ungelöst zurückbleibt. —

Außerdem haben einige Chemiker in Vorschlag gebracht, die zu untersuchende Lauge, oder deren Rückstand unmittelbar mit Stärkemehl und Chlor zu versetzen, und nun nach und nach die Erzeugung der blauen Färbung, und mit ihr die Gegenwart der Jodine zu beweisen. Auch statt jener Säure ist zu

---

1) Giornale di fisica. Dec. 11. T. VIII. 45. Annales de Chimie XXVIII.

2) Kastners Archiv. V. 461.

verschiedenen Malen die Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden. —

§. 136.

Diese angeführten Beobachtungen ersuche ich seitens der gütigen Leser mit zu berücksichtigen, da vielleicht Fälle vorkommen könnten, auch bei gerichtlichen Untersuchungen, die Jodinsalze (mit genannten Basen erzeugt) aus andern salinischen Verbindungen näher zu erkennen. Zu gleicher Zeit auch noch nachstehende Experimente mit jenen, wo es passend ist, in mögliche Verbindung zu bringen.

Dublanc [1]) hat die Wirkung verschiedener Reagentien auf das hydrojodinsaure Kali erforscht, so auch den Grad der Verdünnung, bei welchem sich jene kräftig zeigten. —

Dublanc fand hauptsächlich, daß:

1) Eine Lösung des reinen hydrojodinesauren Kalis aus 1 Theil Salze mit 1000 Theilen Wassers durch Chlorkalk eine gelbe Färbung erzeugte; dann, daß
2) In 1 Theil des Salzes mit 1250 Theilen Wasser, durch Aetzsublimat ein carmoisinrother Niederschlag erzeugt wird.
3) 1 Theil mit 3000 Theilen Wasser, mit Chlor eine gelblich-braune Färbung hervorbringe.
4) 1 Theil mit 6000 Wasser mit Salpetersäure eine gleiche Färbung erzeuge, so auch mit Schwefelsäure.
5) 1 Theil mit 12000 Theilen Wasser durch salzsaure Platinlösung, einen dunkelrothen Niederschlag hervorbringe.
6) 1 Theil mit 60000 Theilen der Flüssigkeit noch durch salpetersaures Quecksilberoxidul einen bemerklichen, grünlich-gelben Niederschlag zu erzeugen im Stande ist.

---

1) Journal de Chimie medicale. T. II. p. 120.

Zu bemerken sind hier noch die Versuche des Professors Silliman, welcher ebenfalls die Hydrojodinsäure als Reagens für das Platin in Vorschlag bringt, indem dieselbe, in die Lösung eines Platinsalzes getröpfelt, eine dunkelweinrothe oder braunrothe Färbung erzeugt, welche nach Verlauf einiger Zeit bedeutend an Intensität zunimmt, indem sich gleichzeitig auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von metallischem Platin zeigt. — Pleisch'l[1]) hat ebenfalls ähnliche Beobachtungen gemacht und führt außerdem an, daß der erzeugte Niederschlag nach einiger Zeit ein schwärzliches Ansehen erhalte, und an der Oberfläche der Flüssigkeit einen Metallglanz bewirke, daß jedoch auch das salzsaure Palladium gegen die Hydrojodinsäure hinsichtlich der Färbung und Fällung sich ähnlich verhalte, jedoch auch bei concentrirter Lösung der eigene Metallglanz auf der Oberfläche fehle, der jedoch bei stark verdünnten Platinlösungen ebenfalls nicht zum Vorschein gebracht werde.

§. 137.

Ich habe eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand unternommen, und finde bei der Ausmittelung der hydrojodinsauren Salze aus einer Flüssigkeit (ungefärbt) folgendes zu bemerken:

1) Erzeugt salpetersaures Silber, selbst bei hoher Verdünnung, einen Anfangs citrongelblichen, späterhin ins Dunkelbräunliche übergehenden Niederschlag, weder in zugesetzter überschüssiger Salpetersäure, noch freiem Ammoniak wiederum lösbar.

2) Goldlösung erzeugt bei 3000facher Verdünnung einen

---

1) Schweiggers J. N. R. XIII. 3. 85.
Kastners Archiv. V. 160.

citronengelben körnigen Niederschlag, im Ueberschuß der Salpetersalzsäure wiederum löslich nach einiger Zeit.

3) Essigsaures Blei erzeugt einen Anfangs gelblich-weißen Niederschlag, durch Salpetersäure, zuerst in geringem Maße hinzugesetzt. vorübergehend gelblich gefärbt werdend, und bei größerem Zusatz wird die Säure das Fluidum wiederum wasserhell aufklären.

4) Salpetersaures Quecksilberoxidul bei sehr hohen Graden der Verdünnung einen grünlich-gelben Niederschlag, schwer löslich in zugesetzter Salpetersäure.

5) Chlorinekalk wird durch nicht zu verdünnte Lösungen des hydrojodinesauren Kalis, oberhalb der Flächen amethystartig, ins Bräunliche übergehend, gefärbt. Uebrigens verschwindet diese Farbe, wenn der Chlorinekalk länger der Einwirkung des Wassers und der Luft ausgesetzt bleibt.

6) Salzsaures Quecksilberoxid erzeugt noch bei einigen tausendfachen Verdünnungen durch den ersten Zusatz einen gelben, nach und nach ins Carmoisinrothe sich neigenden Niederschlag, dessen Farbe auch durch langes Stehen constant bleibt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich.

7) Salpetersaures Quecksilberoxid erzeugt einen gelben flokkigen Niederschlag, nach und nach in Säure lösbar.

Die Quecksilber-Niederschläge sind außerdem mehr oder weniger in Ammonik auflöslich. —

8) Die salzsaure Platinlösung bleibt stets ein höchst empfindliches Reagens. Schon bei einer 16000fachen Verdünnung des reinen Salzes wird für den ersten Augenblick zuerst eine weingelbliche Färbung erzeugt, welche nach und nach ins Bräunliche übergeht, sich oberhalb mit einer metallischen Haut belegt, und nach Verlauf von einigen Stunden eine undurchsichtige Flüssigkeit darstellt,

aus welcher sich späterhin ein flockiger-bräunlich-schwarzer Niederschlag ablagert, welcher unter Erzeugung einer gelblichen Flüssigkeit in überschüssigem Ammoniak lösbar ist.

§. 138.

Dieser Versuch mit salzsaurer Platinlösung, ist vorzugsweise zu berücksichtigen, da sich derselbe auch fast unter allen bekannten Umständen, nämlich wenn die von uns oft erwähnten thierischen und vegetabilischen Substanzen gegenwärtig seyn sollten, in der Hauptsache gleich bleibt. — Milch, mehlige Speisen u. s. w. hemmen nur dadurch die Erscheinung, indem sie die Reaction nicht fast so augenblicklich, sondern erst nach Verlauf längerer Zeit geschehen lassen. — Wir wissen aus dem ersten Bande dieses Werkes, wie sehr sonst die adstringirenden metallischen Verbindungen, namentlich Quecksilber-, Silber-, Bleisalze, durch den Einfluß jener fremdartigen Körper in ihren Wirkungen so sehr modificirt werden, und namentlich findet dies, meinen Beobachtungen zufolge, auch so sehr bei diesen hydrojodinsauren Salzen statt, daß die obengedachten Reagentien nicht als — entscheidend — betrachtet werden dürfen. —

Wie man in diesen Fällen zu operiren hat, habe ich weiter unten bei der Jode selbst erwähnt, wie dann auch noch jene Versuche stets berücksichtigt werden müssen. —

§. 139.

Die Art und Weise, sich von der Gegenwart des einfachen Stoffes — der Jodine — selbst zu überzeugen, beruht hauptsächlich bei klaren Flüssigkeiten darin, daß dieselben mit Stärkemehl (gewöhnlich im mit Wasser gelösten Zustande) vermischt werden, wobei die blaue Färbung die Gegenwart der Jodine andeutet.

§. 140.

Ich habe hierüber verschiedentlich Beobachtungen angestellt, und wollte folgende namhaft machen:

1) $\frac{1}{16}$ Gran Jodine (= vier Tropfen einer alkoholischen concentrirten braunen Lösung) wurde mit vier Unzen kaltem Wasser vermischt, und nun sowohl fein geriebenes Amylum, wie auch Kleisterstärke, auf Streifen Papier gebracht, damit in Verbindung gesetzt. In beiden Fällen wurde noch deutliche Reaction durch die blaue Färbung wahrgenommen. — Das zu Boden gefallene Amylon schien hier stärkere Intensität zu erhalten; auch späterhin zeigten mir Versuche, daß diese letzte Anwendung in manchen Fällen wohl vorzuziehen seyn möchte. —

2) Die obengedachte Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate so erhitzt, daß an der Mündung der Retorte Papierstreifen mit Amylum-Lösung befestigt, in die Retorte herabgingen. — Bei + 30° R. erhielten dieselben die bläuliche Färbung. — Bei einer Wärme von + 60° R. wurde jedoch eine solche Färbung nicht sichtbar, da sodann zu plötzlich die Jodine verflüchtiget wird.

3) Der Zusatz von weniger Säure scheint der Reaction nicht hinderlich zu seyn. 2 Tropfen (= $\frac{1}{8}$ Gran Jode) jener alkoholischen Lösung mit 3 Unzen Wasser, und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, waren fast nach einigen Secunden im Stande Amylonpulver amethystartig, jedoch nach längerer Einwirkung der Flüssigkeit, ins Röthliche übergehend, zu färben.

4) Unter ähnlichen Umständen einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt, blieb die Erscheinung weg. — Bei Zusatz einiger zur Neutralisation und geringem Ueberschusse nothwendiger Säure, zeigte sich sofort die eigenthümliche Reaction.

5) Milch wurde unter ähnlichen Verhältnissen mit Jode vermengt, jedoch wurde weder $\frac{1}{16}$ noch $\frac{1}{8}$ Gran Jode in 4

Unzen

Unzen durch die mechanische Verbindung mit Amylum angedeutet; $\frac{1}{4}$ Gran zeigte sich jedoch dadurch an, daß wie bei 2) die Erhitzung vorgenommen wurde. Schneller ging dieses durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure von Statten, welche eine Coagulation der Milch schon bei den niederen Hitzgraden, und die Abscheidung der Jode in Dunstgestalt veranlaßte.

6) Zuckersaft hemmt für den Augenblick beim Zusatz des Stärkepulvers die Reaction, jedoch tritt nach einigen Minuten bei obiger Quantität schon die Reaction ein. —

7) Eine Emulsion aus ℨj Gummi und ℨj Oel mit 2 Unzen Wassers, erhalten momentan Reaction mit Amylonpulver durch $\frac{1}{32}$ Gran Jodine, stets mit Alkohol gelöst hinzugesetzt. — Setzt man diese letztere Tinktur, der mit Amylon vermengten Flüssigkeit hinzu, so erzeugt sich gleichsam auf der Oberfläche ein blaulich gefärbter Stern. — Der Uebergang der Farbe zur blauen fängt oft mit der röthlichen an.

8) Eigelb und Eiweiß liefern momentan keine Reaction nach bekannter Weise und unter ähnlichen Verhältnissen der Jodine. Erst bei 1 Theil Eiweißes (auch Eigelb) mit 16 Theilen Wassers, im Ganzen 4 Unzen der Flüssigkeit, und mit der vierfachen Menge der Jodine wie gewöhnlich behandelt, zeigte durch Amylum schwache Reaction. Hier wirkt die Stärke in ihrem mit heißem Wasser gelösten Zustande weit empfindlicher.

Bei den gefärbten Flüssigkeiten, namentlich den braunen, hat man mit mehr Schwierigkeiten zu kämpfen. Es wurden hier noch nachstehende Beobachtungen angestellt:

9) Unter ähnlichen Verhältnissen, wie oben angedeutet worden, Jode mit mäßigem Kaffeeabsud versetzt. Es sind

hier einige Wege zur Ausmittlung einzuschlagen, z. E.

a) durch Hinzutröpfeln einer geringen Quantität von Säure und Zusatz des gepulverten Amylons. Dieses wird beim langsamen Niedersinken nach und nach bläulich gefärbt erscheinen, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit wenigem kalten Wasser ausgesüßt wird; so auch

b) durch das Erhitzen im obengedachten Destillationsapparate.

Diese letzte Operation mögte die empfehlenswerthere seyn.

§. 141.

Die mehlartigen Pflanzenstoffe, die wir sehr häufig in den genossenen Speisen erachten können, ergeben übrigens die Gegenwart der Jodine in den meisten Fällen durch die vorhandene blaue Färbung, den Umständen nach mehr oder minder stark. Man muß daher bei der, etwa durch Ausleerung des Magens oder durch Obduction erhaltenen Substanz auf diesen Umstand aufmerksam seyn, und die erhaltene Verbindung mit Jodine und Stärke und Erhitzung u. s. w. mehr der Prüfung unterwerfen. —

Uebrigens läßt es sich wohl denken, daß bei allen möglichen Vergiftungsfällen, die durch Jodine plötzlich entstehen, schon eine beträchtliche Quantität dieser letzteren als vorhanden gedacht werden muß, und daher die Ausmittelungsmethode minder schwierig durchzuführen seyn mögte. —

§. 142.

Petersilienabsud hindert die Reaction sehr. — Man operirt hier zweckmäßig, der filtrirten jodhaltigen Flüssigkeit gepulvertes Amylum hinzuzusetzen, und wird nun mehr die Empfindlichkeit wahrnehmen. Es wird durch Jodalkohol und einen

concentrirten Absud dieser Pflanze, eine bräunliche Flüssigkeit dargestellt. —

Ganz verschieden wirkt jedoch eine Zwiebelabkochung. Vermöge des Gehaltes an mehlartigen Substanzen, bewirkt eine geringe Menge Jodalkohols schon eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, späterhin an Intensität zunehmend, jedoch durch einige Erhitzung wiederum verschwindend. Etwas Amylum bewirkt sehr bald die bekannte Reaction. —

Theeaufguß ist in jeder Beziehung auch der Ausmittlung geringer Quantitäten der Jode nachtheilig. Man verfährt ähnlich wie bei den gefärbten Pflanzenstoffen.

Thierische Gallerte hemmt die Reaction, hebt sie jedoch nicht auf.

§. 143.

Hinsichtlich der salzsauren Platinalösung will ich auch hier noch den Umstand erwähnen, daß der Zusatz des Jodincalkohols zu einer solchen keine bemerkbare chemische Einwirkung veranlaßt; dagegen eine plötzliche Veränderung der hellgelben Farbe ins Dunklere statt findet, wenn das Fluidum gelinde erwärmt wird.

Höchst wahrscheinlich bildet sich, unter dazu geeigneten Fällen, wohl eine Jodwasserstoffverbindung.

Aus den eben erwähnten Versuchen über die Jodine selbst, wird bei vorkommenden Fällen der chemisch gerichtlichen Ausmittelung das Nähere entnommen werden können. Man muß daher stets auf die gefärbten Substanzen (vielleicht amylumhaltigen) der Contenta und des Magens selbst aufmerksam seyn, diese sondern, nun mit kaltem Wasser ausspühlen, und die Flüssigkeiten auf die verschiedentlich bemerkte Weise der Untersuchung unterwerfen.

Hinsichtlich der Ausmittelung des Jodinekalis, oder über-

11*

haupt der hydrojodinesauren Verbindungen hätte ich noch einiges zu bemerken. —

§. 144.

Die Hauptresultate meiner Beobachtungen mögten in nachfolgenden bestehen:

1) noch bis zu hohen Graden der Verdünnung ist die Gegenwart der hydrojodinsauren Salze zu ermitteln, wenn, selbst bei einer 30,000fachen Verdünnung des Salzes mit einer ungefärbten Flüssigkeit (Wasser) letztere im Kolben unter Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure, ungefähr einem Gran schwarzen feinen Manganoxide und dem Doppelten des Gewichts von letzterem an gepulverten Amylon, erwärmt wird, ohngefähr zu 40 — 50° R. Man wird hier deutlich eine amethystblaue Färbung wahrnehmen, während bei 15,000facher Verdünnung die Farbe mehr blau erscheint.

   Ich fand diese Methode, worauf uns ursprünglich schon der Fabrikant Courtois leitete, späterhin bestätiget durch Turner ꝛc., in den meisten Fällen weit zweckmäßiger, als die von Balard, Cantu und Liebig angegebenen, oben bemerkten Ausmittelungsmethoden, vorzüglich, wenn man mit keiner extractivstoffhaltigen Flüssigkeit zu arbeiten hat.

2) Eiweiß hemmt auf diese Weise die Reaction; diese Letztere tritt jedoch durch deutliches Blaufärben der Flüssigkeit bei einer Verdünnung = 7000 des hydrojodinsauren Kalis ein. Man wird nach Verlauf mehrerer Stunden jedoch bei dem Coagulum eine größere Intensität der Farbe wahrnehmen können, indem sich gleichzeitig aus der Flüssigkeit kleine grünlich-blaue Pünktchen am Glase ablagern.

Bei diesen Versuchen muß ja stets die zu große Erwärmung vermieden werden.

3) Vegetabilische Absude scheinen der Reaction nicht hinderlich zu seyn, nämlich die als Küchenkräuter bekannten.

4) Die Milch wird durch den benannten Zusatz von Säure unter Erwärmung bald coagulirt, wobei in der molkenartigen Flüssigkeit, unter obigen Umständen, dennoch sichtbarlich die blaue Färbung zu bemerken ist.

5) Fleischbrühe scheint ebenfalls die Empfindlichkeit nicht zu vermindern;

6) der Wein jedoch eine Veränderung der Farbe ins Gelbe zu bewerkstelligen, welche Erscheinung namentlich durch den Zusatz der Salpetersäure statt findet. — Andere, mehr im gemeinen Leben als Nahrungsmittel angewandte, Speisen scheinen keinen besondern Einfluß auszuüben, ausgenommen diejenigen, welche mehlartiger Natur sind, und wenn Säure vorhanden gewesen ist.

§. 145.

Uebrigens fand ich in mehrfacher Beziehung die Schwefelsäure der Salz- und Salpetersäure vorzuziehen. Die Salzsäure löst namentlich sehr leicht das im schwarzen Manganoxide stets vorhandene Eisen, wobei das salzsaure Eisenoxid nachtheilig auf das Jodsalz zu wirken scheint. In vielen dieser Fälle wurde eine gelbliche Flüssigkeit, statt der gefärbten blauen erzeugt.

Eben so muß man aufmerksam auf den Zusatz des Manganoxides seyn, da schon einige Gran mehr ebenfalls die Empfindlichkeit zu vermindern scheinen.

Wir können annehmen, daß häufig in den im Magen befindlichen Speisen salzsaures Natron vorhanden ist.

Ich habe mehrere Versuche mit Verbindungen von Jodsalz, salzsaurem Natron, Schwefelsäure und Manganoxid nebst Amy-

lum unternommen, alles in einem gewissen Verhältnisse. Schon vor dem Erwärmen (wie auch bei den frühern Versuchen, jedoch stets nach längerer Einwirkung) zeigte sich bläuliche Reaction bei 12000facher Verdünnung des Jodsalzes, doch zuletzt ging die Flüssigkeit mehr ins Grünliche über. Das erzeugte Chlor schien anfangs schneller zu wirken, doch späterhin durch seine eigene Zersetzung vielleicht, einige Modificationen herbei zu führen. In der That fand ich die Anwendung der wässrigen Chlorine wie auch des Chlorgases bei solchen Ausmittelungen und den gedachten Umständen, mit mehreren Körpern in Verbindung gebracht, sehr häufig ungleichmäßige Wirkungen ausüben, denen zufolge die anfänglich entstandene Amethystfarbe mehr ins Gelbliche überging. Die überstehende Flüssigkeit enthielt dann auch immer Spuren von salzsaurem Eisenoxide und des Mangans.

§. 146.

Ich mögte in Vorschlag bringen, bei der durch das Erbrechen erhaltenen Substanz, die muthmaßlich hydrojodinsaures Salz enthält, durch das Filtrum die Flüssigkeiten von den compakten Körpern zu trennen, sodann zur Trockniß zu verdunsten, und nun die gedachten Versuche nach Cantu's Verfahren, vorzunehmen. Ist der Rückstand durch Extractivstoff u. s. w. braun gefärbt, so muß derselbe mit wenig Wasser gelöst, im Destillationsapparate nach bekannten Vorsichtsmaßregeln mit Schwefelsäure, Manganoxid, zur Trockniß verdunstet werden, wobei in der Vorlage dünne Stärkeflüssigkeit vorhanden ist, welche auf ihrer Oberfläche sehr bald durch die violetten Dämpfe der Jodine intensiv indigoblau gefärbt erscheinen wird.

Die auf dem Filter verbliebene Substanz wird, wenn im Magen Stärkemehl vorhanden war, so auch Jodinesalz, blau gefärbt erscheinen, wenn man sie den Chlordämpfen aussetzt. Auch

Schwefelsäure und Manganoxid können bei dünnen breiähnlichen Massen in Vorschlag gebracht werden. —

§. 147.

Herr Bennerscheidt*) hat auch über die Auffindung der Jodine im Blute Versuche angestellt und zwar bei einem Individuum, welches längere Zeit hindurch mit Jodsalbe eingerieben war. Es wurde zu diesem Behuf das Blutwasser zuerst gesondert, mit einem Quentchen kohlensäuerlichen Kali versetzt, zur Trockniß verdunstet, und alles fein gerieben, sodann die Masse mit absolutem Alkohol digerirt und weiter mit aller Vorsicht auf einen Jodgehalt geprüft, aber hier keine Spur desselben aufgefunden.

Der Blutkuchen wurde dagegen mit einer Unze kohlensäuerlichen reinen Natrons vermischt, eingetrocknet, gepulvert und in zwei Theile getheilt. Der eine Antheil, mit noch zwei Drachmen Natron vermischt, wurde im bedeckten Tiegel bei mäßigem Feuer verbrannt, das rückständige weiße Salz gelöst, und sorgfältig gesammelt, zur Trockniß verdunstet, und nun im feingeriebenen Zustande mit Alkohol von 85° ausgezogen. Dieser geistige Rückstand verdampft, hinterließ einen salzigen Rückstand, der, mit schwacher Stärkemehllösung aufgenommen, dann vorsichtig mit Chlor versetzt, sogleich eine bläuliche Färbung verrieth.

Der andere Antheil mit Natron getrockneten Blutes, wurde gleich mit Alkohol angerieben und digerirt, der Auszug mit thierischer Kohle entfärbt, abgeraucht und auf dieselbe Art auf Jod geprüft. Dieser Versuch lieferte kein so befriedigendes Resultat

*) Archiv des norddeutschen Apothekervereins Bd. 22. Heft 4. S. 28 2c.

als die vorige Probe, jedoch konnte die blaue Färbung wahrgenommen werden.

Diese Methode könnte dann im Durchschnitt empfohlen werden, wenn die Jodine als solche zu vermuthen ist, und nur durch Hülfe der Kalien „hydrojodsaure" Verbindungen erzeugt würden.

Ich habe zu mehrerer Bestätigung Blut mit Jodine und deren Salzen vermischt, und hier die löslichen jedoch auch im Blutwasser vorgefunden, eben so wie alkoholische Tinktur sich mit dem Cruor zu verbinden scheint, und hier nach der obigen Behandlung mit Natron, als hydrojodsaures Natron, auswies. — Uebrigens mögten Vergiftungsfälle dieser Art unter die seltneren zu zählen seyn. —

Die geistigen Gifte.

§. 148.

Unter dieser Rubrik haben wir eine ganz besondere Art von Giften zu berücksichtigen, die besonders dem Physiologen von Interesse sind; denn es darf wohl nicht geleugnet werden, wie sehr sie einen Einfluß auf den thierischen Haushalt ausüben. Ohne mich jedoch, als dem vorgesetzten Ziele fremd, darauf einzulassen, wie z. E. der langjährige Genuß geistiger Getränke, im Uebermaß genommen, schädlich wirken kann, sey es mir nur erlaubt, solche gewisse Fälle anzuführen, wo gleichsam momentan eine Vergiftung und aus ihr eine Auflösung der Theile erfolgen kann.

Die Symptome einer solchen Vergiftung sind überzeugend — und wahrlich nicht selten. Hierher haben wir namentlich die verschiedenen Grade des Rausches und der Trunkenheit zu zählen, welche von **Orfila***) kurz und bündig verhandelt worden

*) Dessen Toxikologie.

sind. — Wir können die geistigen (namentlich den Alkohol im Vergleich des Wassers überwiegenden) Getränke in der That mehr den direkt, als indirekt wirkenden Giften zuzählen, welche letztere Abtheilung natürlich nur diejenigen Substanzen in sich begreift, die im ungewöhnlichen Uebermaß genossen, nur schädlich, und zwar in der Regel so wirken, daß sie die Functionen der Verdauungswerkzeuge u. s. w. in erschlafften Zustand versetzen.

Unter den gedachten geistigen Giften begreife ich hauptsächlich den Alkohol im gewässerten und möglichst wasserfreien Zustande, ferner die weingeisthaltig=aetherischen Flüssigkeiten, und zuletzt die Aetherarten. Diese können wiederum verschiedenen Unterabtheilungen zugetheilt werden, nämlich:

a) einer Solchen, die unmittelbar durch ihre Gesammtmasse, oder durch die combinirten Elemente wirkt;

b) derjenigen endlich, welche bei der Berührung der organischen Theile, unter Mitwirkung der Imponderabilien (Licht und Wärme), in sich eine Zersetzung erleidet, und durch die zunächst liegenden (noch nicht völlig elementarisch zergliederten) Bestandtheile die zerstörenden Eigenschaften äußert.

Als Beispiel dürfte für den ersten Fall der reine Schwefelaether, für den letztern der Salpeter= Chlor= Arsenik= Fluß=Aether angeführt werden. — Wir wissen wenigstens so viel aus den Verhandlungen über diese Substanz, daß unter Mitwirkung der Wärme, des Lichtes, gewisser Gasarten, leicht eine Entmischung der letztgedachten Aetherarten so statt findet, daß die Säure in einen freien Zustand versetzt wird. Angewendet für unsern Fall, würde die freigewordene Säure sowohl, als der Alkohol, gemeinsam oder isolirt, auf das thierische Organ wirken.

§. 149.

Die Ausmittelung der einfach geistigen Mittel, so z. B. des

Weingeistes, nach dessen augenblicklichen übermäßigen Genuß ein plötzlicher Tod erfolgte, ist sehr häufig dann mit Schwierigkeiten verbunden und wir sind nicht selten in den Fall versetzt, aus secundären Erscheinungen die primitive Ursache abzuleiten. In solchen Umständen muß dann die Physiologie zu Hülfe kommen.

§. 150.

Der Alkohol,

oder wasserfreier Weingeist ist als Ursache der schädlichen Eigenschaften des übermäßig genossenen Brantweins bekannt. Für sich im möglichst entwässerten Zustande zeigt er natürlich bei geringeren Gaben, und im kürzeren Zeitraume, mehr heroische Wirkungen.

Es sind nicht selten Fälle bekannt, daß Individuen durch einen solchen Genuß einen plötzlichen Tod erlitten haben, und dann auch gewisse Nebenumstände vorhanden seyn können, welche in gerichtlich medicinischer Hinsicht eine Obduction herbei wünschen lassen. So war es vor mehreren Jahren hier der Fall, wo ein robuster Arbeiter das Opfer seiner Trinkbegierde so wurde, daß derselbe sich verpflichtete, mehrere Quartier Brantweins (von 30 p. c. Richter Alkoholgehalt) in einem geringen Zeitraume auszuleeren. —

§. 151.

Es wurde bald unter Aufsicht des Dr. Sicler s zu einer Obduction geschritten, und ich beauftragt, mit den bekannten Vorsichtsmaßregeln eine Untersuchung dahin anzustellen, ob nicht vielleicht auch noch andere schädliche Körper die Ursache des erfolgten Todes hätten seyn können. Mein Augenmerk war übrigens darauf gerichtet, nach Möglichkeit Alkohol aus dem Inhalte

des Magens darzustellen, welcher beiläufig gesagt Spuren der Entzündung besaß. —

Es wurde beim Oeffnen desselben sofort ein ungemein durchdringender säuerlicher Geruch wahrgenommen, und ein Magma von Speisen, namentlich in Verdauung begriffener Kartoffeln, welche feste Substanzen von der flüssigen Masse getrennt wurden. Die Flüssigkeit selbst wurde vorsichtig im Destillationsapparate jener Procedur unterworfen. Uebrigens reagirte sie stark säuerlich auf Lacmuspapier.

Nachdem der $\frac{1}{6}$ Theil der Flüssigkeit abdestillirt worden, wurde die Vorlage abgenommen. Es war nicht möglich, einen Gehalt an Alkohol vorzufinden, wohl aber war statt des Weingeistes eine säuerliche Flüssigkeit übergegangen, welche noch Antheile jener Substanz enthielt, die wir mit dem Namen Fuselöl (auch wohl durch Anbrennen des Maischproductes in dem Destillationsapparate erzeugt) bezeichnen, und die nach Brandes u. A. mit schädlichen Eigenschaften ausgerüstet seyn soll.

Der Rückstand in der Retorte wurde bis zur Hälfte überdestillirt, und sodann das Product der Destillation von bedeutenderer Schärfe, wie das frühere, mit kohlensaurem Kalk (reinen) behandelt, und alles gelinde zur Trockniß verdunstet. Dieser Rückstand wurde darauf mit verhältnißmäßiger Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure abermals in den Destillationsapparat gebracht, und hierauf bei vorsichtiger Leitung derselben eine stechendsäuerliche Flüssigkeit erhalten, welche ganz die Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure besaß, und außerdem noch mit wenigen empyreumatischen Theilen verunreinigt war. — Von diesen Letzteren konnte sie sehr schwer gereinigt werden, und auch dies möchte ich der Gegenwart des Fuselöls zuschreiben.

§. 152.

Den angestellten Beobachtungen zufolge, ist es wohl nicht

zu bezweifeln, daß schon binnen wenigen Stunden, unterstützt durch die thierische Wärme, so wie durch die Gegenwart des Zuckerstoffes und Kleber der Kartoffeln, der Weingeist in eine säuerliche (Essig-) Gährung überging, mithin die letzten Atome desselben vertilgt wurden.

Sind solche zur sauern Gährung geneigte Substanzen nicht vorhanden, so dürfte der Proceß bedeutend weiter hinausgeschoben werden. — Uebrigens ist wohl nicht zu bemerken, wie Metamorphosen dieser Art in der wärmeren Jahreszeit ungleich schneller von Statten gehen als in den kältern Tagen.

Ich habe schon mehrere Gegenversuche über diesen verhandelten Punct angestellt, und gefunden, daß allerdings durch die mehl- und zuckerstoffhaltigen Körper der Alkohol (mit Wasser verbunden) sehr leicht in Essiggährung übergeht. Hierüber war ja auch in neuester Zeit, in technischer Hinsicht, vieles verhandelt worden.

Es ist zugleich meine Absicht, nun darauf aufmerksam zu machen, daß die vorhandene Essigsäure, wie oben bemerkt, sehr gut als secundaires Bestätigungsmittel des genossenen Weingeistes betrachtet werden kann, aber nur nach dem Tode; denn bei voller Lebensthätigkeit und der Respiration mögte sehr bald der Alkohol dem thierischen Körper entnommen werden. —

§. 153.

Das, was hier vom Weingeiste gesagt worden, gilt nun gleichfalls von andern weingeisthaltigen Getränken, wohin z. B. der Wein, Liqueure zu zählen sind. Diese letzteren mögten durch den vorwaltenden Zuckerstoffgehalt ungleich schneller, unter angeführten Verhältnissen, zur sauern Gährung übertreten. — So fand ich es mit nachgemachten Versuchen auch mit dem Rum bestätigt.

Es bewirkt die Anwendung des Alkohols, äußerlich namentlich, die Herbeiführung des Todes, indem derselbe in die Vene

u. s. w. gespritzt wird. Dies hat für uns hier ein geringeres Interesse, indem wir nicht im Stande sind, die Gegenwart desselben evident nachzuweisen.

§. 154.

Die Meinung des gemeinen Mannes, daß der Weingeist der Frucht verschiedentlich und der Kornbrantwein minder schädlich, als derjenige der Kartoffeln wirke, hat darin etwas für sich, daß das den Brantwein so leicht begleitende Empyreuma gewöhnlich im Kartoffelnbrantwein in größerer Menge vorhanden ist, als im Fruchtbrantwein. Erstere sind mehr der Zersetzung ausgesetzt. Bei Letzteren befindet sich das eben bemerkte Fuselöl mehr gebildet. Uebrigens scheinen diese fremdartigen Beimischungen schwer im thierischen Körper zersetzbar zu seyn, woran dann wohl der Schwindel und die lange Eingenommenheit des Kopfes herrühren mag. — Ueber die Gegenwart dieser Letzteren, vermögen wohl einzig die Geruchsorgane zu entscheiden.

§. 155.

Wenn durch Erbrechen eine weingeisthaltige Flüssigkeit aus dem Körper entfernt wurde, so ist es gemeinlich noch Zeit, den Alkohol in selbiger nachzuweisen. Man schreitet sofort zur Destillation. Es giebt Fälle, daß man übermäßige Trinker, als gegenwirkendes Mittel, ölige Flüssigkeiten genießen läßt. Ich habe hier Gelegenheit gehabt ein Magma zu untersuchen, welches aus Brantwein, Baumöl und theils unverdaueten Speisen bestand, indem das Oel einem im dritten Grade mit Brantwein berauschten Individuum, zur Linderung eingegeben wurde. Es erregte heftiges Erbrechen. Die Flüssigkeit wurde in einem Recipienten gesammelt, sodann nach ruhigem Stehen das Oel abgenommen und der Rückstand, in welchem stets noch Oeltheilchen umherschwammen, mit Aetzkali in hinreichender Menge zur Saponification geschüttelt, und hierauf nach bemerkter Me-

thode durch Destillation des Weingeistes abgeschieden, welcher zur völligen Reinigung und größern Concentration noch außerdem mit trocknem salzsauren Kalke einer Destillation unterworfen wird. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß vorher die gröbern Substanzen mittelst des Durchseihens gesondert werden. Oel, mit wässrigem Alkohol der Destillation unterworfen, hat stets einen Verlust des ersteren zur Folge, und dieser muß, namentlich bei gewöhnlichen Untersuchungen, möglichst umgangen werden.

§. 156.

Die Aetherarten

rechnen wir zu der gedachten Abtheilung von b. Wir betrachten hier hauptsächlich nur die mehr officinellen Aetherarten.

Der Schwefel- und Essig-Aether wirken auf eine mehr directe Weise, indem sie auch (muthmaßlich) bei der Berührung mit den thierischen Organen keine Zersetzung (wenigstens in nahe liegende Bestandtheile) erleiden. Aber eben deshalb ist es auch ungemein schwierig, indem ihnen im höchsten Grade flüchtige Eigenschaften zugeschrieben werden, sie als Corpus delicti dem Körper zu entnehmen. Wenn Aether mit gewissen (erkalteten) Speisen im verschlossenen Gefäße geschüttet wird, so hält der Geruch nach selbigen wohl noch einige Zeit an, jedoch ist schon eine geringe erhöhete Temperatur, wie die des menschlichen Körpers, im Stande, eine totale Verflüchtigung zu veranlassen. Schon durch die Respiration eines dahin sterbenden Individuums können die letzten Antheile Aethers verjagt werden. —

§. 157.

Der Salpeter- und Chlor-Aether zeigen dagegen andere

Eigenschaften. Im gewöhnlichen Falle mögte der erstere sich hauptsächlich vorfinden.

Wenn der Salpeteräther, selbst ohne Einwirkung der athmosphärischen Luft, oder des Sauerstoffgases, einige Zeit mit organischen Substanzen unter Zutritt des Wärmestoffes verbunden war, so geschieht eine Zersetzung dergestalt, daß Salpetersäure und salpeterhalbsaures Gas frei wird, diese sodann gemeinschaftlich auf die Membranen einwirken, indem die substantia amara Welteri entsteht und seiner Seits ebenfalls Reactionen ausübt. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß die schädlichen Wirkungen dieser Flüssigkeiten nur dann statt finden, wenn bedeutende Quantitäten des Salpeteräthers gegeben, und außerdem der Inhalt des Magens nicht mit zu vielen Verdünnungsmitteln angefüllt war. Aus eigener Erfahrung kann ich übrigens nach dem Genuß von wenigem Salpeteräther bezeugen, wie stets jene freien Säuren erzeugt, und nach einer widernatürlichen Ausleerung dieselben durch Reaction leicht angezeigt wurden.

Selbst der Speichel übt Einwirkung auf das Lacmuspapier aus. Daß eine Zersetzung des Salpeteräthers übrigens dann noch mehr begünstiget wird, sobald im Magen unverdaute Fleischspeisen vorhanden sind, bedarf wohl keiner Erwähnung. Was nun die Ausmittelung der Salpeter- und salpetrigen-Säuren anbelangt, so weise ich auf jene Artikel selbst zurück, und will bei geringen Quantitäten nur noch die von Wurzer gelieferte Anleitung anführen.

Demzufolge wird die saure Flüssigkeit mit Kali neutralisirt, und zur Trockniß verdunstet, in ein passendes Gläschen (zum Theil) gegeben und zu gleicher Zeit ein dünnes Streifchen, vermittelst Hausenblasenlösung, bereitetes englisches Pflaster darin gesteckt. Dieser Streifen berührt mit einem Ende den Boden. Man übergießt behutsam das Salz mit concentrirter Schwefel-

säure, und verstopft es sodann. War nun Salpetersäure vorhanden, so wird nach einiger Zeit das Häutchen zu einer gelblich-schäumenden Masse, die stark klebt, und zwischen den Fingern in feinen Fäden ziehbar ist, zerfressen seyn. Die Luft im Glase darf übrigens nicht trocken seyn; man hat daher behutsam nur so viel Schwefelsäure zuzusetzen, als zur Zerlegung des Salzes erforderlich ist. Auch verhindern einige Tropfen Wasser diese Erscheinung. Die Hausenblase wirkt hier identisch mit andern Theilen des thierischen Reiches.

Andere Reactionen sind bei der Salpetersäure nachzusehen.

Der Chloräther kommt selten vor. Die Zersetzung wird mehr durch Wasserstoff aus wäßrigen Theilen unter Mitwirkung der thierischen Wärme bedingt, und wir verweisen, hinsichtlich der Ausmittelung der erzeugten freien Säure, auf den Artikel Salzsäure. —

V. Thierische Gifte.

---

§. 158.

Zu dieser Abtheilung hätten wir gleichfalls die Blausäure zählen können, jedoch schien es mir gerathener, sie bei den Pflanzengiften aus der Ursache zu verhandeln, indem sie, bei dem Vorhandenseyn im thierischen Reiche, wohl selten durch die Natur selbst erzeugt worden, sondern mehr ein Product gewisser Zufälligkeiten ausmacht. — Im andern organischen Reiche ist sie dagegen, wie bekannt, schon auf natürlichem Wege erzeugt, und macht gleichsam einen Bestandtheil aus.

Dahin-

Dahingegen schien es mir passend, gewisse Producte, veranlaßt durch Zersetzung und Veränderung eingegebener Bestandtheile thierischer Körper, hierher zu zählen.

Namentlich gehören dazu die sogenannten giftigen Substanzen, welche durch gewisse Modificationen des Fettes, Blutes, des Käsegiftes u. s. w. erzeugt werden können, und denen man die Namen Wurstgift, Fettsäure, Käsegift beilegte. Ich bin hier bemühet gewesen, auch die neuesten geschichtlichen und meistens sehr Interesse erregenden Data mit anzuführen. — Wir finden in der neuesten Auflage von Buchners Toxicologie diesen Punct mehr vervollständiget.

Auch haben die Physiologen ihre besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet.

§. 159.

Die thierischen Gifte begreifen ein größeres Feld in sich, als wir zu bearbeiten vermögen. Nehmen wir nur das tolle Hundsgift, das Gift der Amphibien u. s. w. an, so müssen wir gestehen, wie wenig hier noch die analytische Chemie und mit ihr die gerichtlich-medicinische im Stande ist, bei Obductionen oder giftigen Materien, zu beweisen.

Es wäre dies um so wünschenswerther, da die schädlichen Symptome so schnell auf einander folgen. — Die Physiologie muß hier meistens die nähere Entscheidung geben.

§. 160.

Andere Gifte sind dagegen, besonders wenn sie in ihrer ursprünglichen Form zur Vergiftung angewandt wurden, minder schwer und sicherer aufzufinden. — Hierunter verstehe ich hauptsächlich die reizerregenden thierischen Stoffe, wie Cantharіden. Auch diese zeichnen sich durch eine eigenthümliche medicinische Wirkung aus, aus welcher ihre Natur sehr bald erforscht werden kann.

§. 161.

Es könnte wohl eine beträchtliche Anzahl thierischer Gifte als existirend angenommen werden, die höchst schwer und fast unmöglich nach bekannten Prinzipien im Körper zu ermitteln seyn dürften. Wenigstens ist bis dahin auf chemischem Wege noch Unbedeutendes hierin geleistet worden.

Man wird dieser von mir aufgeworfenen Hypothese vielleicht einige Gerechtigkeit widerfahren lassen, wenn ich hinzufüge, daß jene Gifte, die unsern Reagentien und der analytischen Chemie gleichsam zu subtil erscheinen, als causa efficiens mancher wenig oder nicht sicher erkannten Krankheiten, erscheinen.

Es dürfte ferner wohl keinem Zweifel unterworfen bleiben, daß die Metamorphose, welche dem Organismus bei allen Krankheiten mehr oder weniger bevorsteht, nicht solche Se- und Excretionen erzeugen oder absondern sollte, die den weiteren Verlauf der Krankheit selbst bestimmen, und sie den höhern Graden zuführen. —

Unter diese so höchst subtile Gifte möchten wir dasjenige zählen, welches die ansteckenden Krankheiten wahrscheinlich begleitet, und so rasch eine Veränderung der Atmosphäre bewerkstelliget, daß diese selbst in ihrer elementarischen Zusammensetzung erschüttert wird. Es führt uns dieser Punct tiefer, als unsere Absicht bei Bearbeitung des vorliegenden Werkes war, doch dürfte es wahrlich sehr fördernd für die Wissenschaften unsers Bereiches seyn, wenn von Seiten der Chemiker ein Augenmerk auf die thierischen Abgänge, Producte der Respiration u. s. w. geheftet würde. —

Die Canthariden.

§. 162.

Unter den thierischen Giften möchten die Canthariden wohl diejenigen seyn, welche am meisten zu absichtlichen oder zufälli-

gen Vergiftungen verwandt werden. Hiezu können die officinellen Präparate selbst Veranlassung geben. — Die Art der Vergiftung kann daher wohl durch die Substanz für sich, oder den geistigen Auszug statt finden.

Im erst gedachten Falle durch Vergiftung mit dem (zerkleinerten!) Körper, würde es bei einer Obduction leicht seyn, das Corpus delicti darzulegen, und dieses schon für sich ohne Schwierigkeiten ebenfalls zu erkennen. Gewöhnlich sind die Cantharidn in gröblich zerkleinerter Form vorhanden, aus welcher die glänzenden Flügeldecken hervorschimmern. Fanden sie sich ganz vor, um desto mehr werden die Zweifel beseitigt.

Es war mir jedoch im practischen Leben ein Fall in Br. bekannt geworden, wo eine Vergiftung durch diese Insekten statt fand, und nachdem der Patient mit Emulsionen u. s. w. im Ueberfluß getränkt, ein freiwilliges Erbrechen sich einstellte, und sich die Canthariden (früher in gröblichem Pulver) durch die Einwirkung der öligen Arzeneien dermaßen verändert hatten, daß es schwer war, bloß den physischen Kennzeichen zufolge ihre Gegenwart nachzuweisen; die chemischen wurden damals weniger berücksichtiget. — Uebrigens ist man jetzt über die Unzulänglichkeit der fetten Oele als Gegenmittel vollkommen überzeugt.

Eine Zerstörung des innern Organismus mittelst der geistigen Extraction ist schon weit schwerer zu entdecken, und erfordert eine genaue Aufmerksamkeit, besonders wenn sie im Körper mit heterogenen Körpern in Verbindung gerieth. In jedem Falle werden wir a priori auf die Bestandtheile der Canthariden zurückgeführt.

§. 163.

Die Canthariden sind verschiedentlich der Gegenstand analytisch-chemischer Forschungen gewesen.

So hat Neumann schon gefunden, daß die blasenziehende Kraft in den geistigen Auszügen ausschließlich vorhanden seyn solle, und die wässrigen Extractionen dagegen frei von jener Eigenschaft. Eine mehr genauere Untersuchung lieferten Thouvenel und Beaupoil.[1]) Es wurden hier vermittelst der Behandlung mit Wasser und Weingeist erhalten, nach Thouvenel:

1) Ein röthlich gelbes Extract, imprägnirt mit einer bittern Schärfe.
2) Eine zuweilen wenig dunkle, unschmackhafte Substanz.
3) Eine fette grüne Materie von scharfem Geschmack und den Cantharìden ähnlichem Geruch.

Beaupoil giebt dagegen das Verhältniß in einer Unze gut getrockneter Cantharìden so an:

a. 62 Gran einer schwarzen in Wasser auflöslichen extractartigen Materie.
b. 62 Gran einer gelben in Wasser löslichen Materie von der Ersteren durch Alkohol abgeschieden.
c. 68 Gran einer grünen auf heißem Wasser flüssig werdenden, in Aether und Alkohol lösbaren Materie.

276 Gran des häutigen Rückstandes; eine unbestimmte Menge einer der Phosphorsäure verwandten Säure. — 18 Gran verschiedener Kalkverbindungen, als phosphor- kohlen- schwefelsaurer Kalk, nebst 2 Gran Eisenoxid.

Außerdem schließt Beaupoil, nach angestellten physiologischen Versuchen, daß in den Cantharìden zwei Prinzipe vorhanden seyen, welche übereinstimmende Wirkungen besitzen sollen; eine grüne Materie, welche Blasen ziehe, ohne andere Wirkungen auf den thierischen Organismus, dann aber eine extractartige Materie, welche sowohl Blasen ziehe als ins Kreis-

---

1) Siehe auch Berliner Jahrb. 1804. S. 99.

laufſyſtem eingehe. Die gelbe Subſtanz wird von ihm gleichfalls als blaſenziehend in Anſpruch genommen. —

Die von Robiquet angeſtellten Unterſuchungen ſind unter den neueren als zweckmäßigere anerkannt worden. — Wir haben ſie aus dem Journal de pharmacie durch Bachmann für deutſche Zeitſchriften bearbeitet. [1])

§. 164.

Wir finden hier die Verſuche, wie wir ſie in Vergiftungsfällen benutzen können. Ich werde zuerſt das Weſentlichſte deſſelben mittheilen, und hierauf zu eigenen Beobachtungen übergehen.

Der Verf. kochte zuerſt die Inſekten mit reinem Waſſer aus, und erhielt ein rothbraunes, das Lakmus röthendes Dekokt, begabt mit ſtarken blaſenziehenden Eigenſchaften. Die Flüſſigkeiten der ſolchergeſtalt erſchöpften Canthariden wurden zur Extractdicke verdunſtet, und dieſes durch Alkohol in zwei verſchiedene Theile getrennt, wovon der eine ſchwarz und unauflöslich, der andere gelb, zähe und ſehr löslich erſchien. — Der in Alkohol lösliche Theil war ſtark blaſenziehend. Es wurde daher die rückſtändige Maſſe von der blaſenziehenden Materie durch den Alkohol befreit. Der durch Weingeiſt ausgezogene gelbe Stoff wurde nach der Verdunſtung in einer verſchloſſenen Phiole mit Aether behandelt, wodurch dieſer eine ſchwachgelbe Färbung annahm. Bei der Verdunſtung des Aethers für ſich, ſchieden ſich kleine glimmerartige Plättchen ab, die mit einer gelblichen Flüſſigkeit durchdrungen waren, von welcher ſie mittelſt Alkohol befreit werden konnten. — Die getrockneten Blättchen wurden in ſiedendem Alkohol gelöſt, und fielen in kriſtalliniſcher Form daraus nieder. Sie beſaßen die

---

1) Schweiggers Journal IV. S. 198. Trommsd. 20. Hf. 2.

blasenziehende Kraft in hohem Grade, und sind als das eigentliche wirksame Princip der Canthariden zu betrachten, das mit dem Namen Cantharidin bezeichnet worden ist. In fettem Oele ist es namentlich sehr leicht lösbar und ertheilt diesem ätzende Eigenschaften, weshalb wie oben erwähnt, Oel als Gegenmittel zu vermeiden ist.

Bachmann fand, daß eine sechsmalige Auskochung hinreichte, den Canthariden das blasenziehende Princip zu entziehen. Robiquet erhielt ferner durch Extraction mit Alkohol aus dem mit Wasser erschöpften Rückstande eine grünliche Tinctur, welche, der freiwilligen Verdunstung überlassen, ein grünes flüssiges Oel zurückließ, das durchaus keine blasenziehende oder sonstige reizbare Eigenschaften andeutete.

Aus den zur Ausmittelung der freien Säure angestellten Versuchen schließt Robiquet auf die Gegenwart der Essigsäure, so wie auch, daß Phosphorsäure an Talkerde gebunden vorhanden sey. — Die vorzüglichere Menge der Essigsäure in den todten Canthariden rührt daher, indem diese Insekten durch die Berührung der Essigdämpfe getödtet werden. — Bei lebenden Canthariden fand man nur ein geringes Quantum jener Säure vorhanden, indem dieselben zerquetscht und sodann einer Destillation unterworfen wurden. — Andere Chemiker, wohin Neumann zu zählen, haben kein saures, sondern vielmehr ein ammoniakalisches Destillat erhalten.

Robiquet hat eine andere noch wichtigere Entdeckung gemacht. Es wurden nämlich frische spanische Fliegen, mit destillirtem Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und verdunstet, wobei ein dem Anscheine nach erdiger reichlicherer Bodensatz, als von alten spanischen Fliegen herrührend, sich trennte. Von der bis zur Syrupsdicke abgerauchten Abkochung abgesondert, und mit kaltem Wasser abgewaschen, ergab sich dieser Boden-

satz als ein körniges gelb-grauliches Pulver, welches mit wenigem Wasser benetzt Lakmuspapier röthete, zwischen den Zähnen knirschte und sich nach allen Versuchen wie Harnsäure nebst wenigem Gehalte an phosphorsaurem Talk und thierischer Materie verhielt. Nur die frischen Cantharidén enthielten Harnsäure. — Ueberhaupt enthalten nach gedachten Chemikern die spanischen Fliegen folgende Bestandtheile:

a. Ein blasenziehendes Princip.
b. Ein grünes festes Oel, Weichharz.
c. Ein gelbes flüchtiges Oel.
d. Eine eigenthümliche schwarze Substanz, nur in Wasser und wässrigem Weingeiste, aber nicht in Alkohol lösbar.
e. Eine gelbe Substanz, in Wasser und Alkohol gleich löslich.
f. Harnsäure.
g. Essigsäure.
h. Phosphorsaure Talkerde.
i. Thierische Membran (Gewebe). —

Auch Gmelin's Versuche stimmen für die Eigenthümlichkeiten des Cantharidins, daß er vielleicht fälschlich! mit dem Namen des Cantharidenkamphers bezeichnet hat. — Die Unlöslichkeit in kaltem Alkohol spricht gegen die Eigenschaften eines Kamphers.

§. 165.

Die bereits dem Namen nach bei der Salpetersäure gedachte Materia amara Welteri, kann unser Interesse nicht minder, wie die oben verhandelten Substanzen, in Anspruch nehmen. Wir finden dieselbe da gebildet, wo die Salpetersäure Gelegenheit fand, mit stickstoffreichen Körpern in Berührung, und zwar unter Einfluß der Wärme, zu gerathen. Die Verhandlungen der oben gedachten Dissertationen gehen sämmtlich dahin aus, daß die Substanz ein sehr heftig wirkendes Gift

ausmacht, und gleichsam mit der Strychnine, Picrotoxine, in einiger Verwandtschaft hinsichtlich der Wirkung steht, obgleich die chemischen Eigenschaften sehr verschieden sind.

§. 166.

Die Darstellung des Weltherschen Bitters gelang mir am vollkommensten, indem 1 Theil frisches muskulöses, von Fett befreietes Fleisch mit 8 Theilen mäßig concentrirter Salpetersäure übergossen wird. — Schon bei kalter Digestion entwickelt sich bald salpeterhalbsaures Gas, das Fleisch entfärbt sich, und wird bei gelinder Erwärmung gelblich, wobei sich vom Fleische aus Gasblasen entwickeln, und dasselbe in Fasern verwandelt wird. Es setzt sich bei der stärkern Erhitzung ein weißgelblicher Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, wobei die Letztere mehr intensiv gelb gefärbt erscheint. — Sobald die Fasern bei mehr erhöheter Temperatur gelöst erscheinen, so verschwindet der Schaum. Es bleiben demnach bei der Filtration der goldgelben Flüssigkeit auf dem Filter stets einige Fasern zurück.

Die Flüssigkeit, einen bedeutenden Ueberschuß unzersetzter Salpetersäure enthaltend, kann durch Destillation oder gelindes Abrauchen von derselben befreit werden, wobei sich bei größerer Concentration, und nach völligem Erkalten das Weltersche Bitter (gelber Bitterstoff) in lamellenartigen Krystallen abscheidet. — Sie sind gelb gefärbt, von sehr bitterm Geschmack, und bestehen den Versuchen von Fourcroy, Vauquelin und Chevreul zufolge, aus Carbon, Azote, Hydrogen und Oxygen, verbunden mit Antheilen unzersetzter Salpetersäure.

§. 167.

Da bei allen innerlichen Vergiftungen mittelst der Salpetersäure, die Gegenwart dieser Substanz bei der Wechselwirkung wohl nicht anzunehmen ist, so prüfe man den Inhalt des Magens in dieser Beziehung besonders. Die Versuche, welche ich

mit dem reinen Welterschen Bitter unternahm, und die einigermaßen zu Resultaten führen können, waren Folgende:

1) Fand ich die in der obigen Dissertation (Siehe Salpetersäure) angeführte gelb färbende Eigenschaft vollkommen bestätiget. Es heißt hier namentlich, „stupenda gaudet coloris intensitate, pars una sufficit ad aquae partes 1013760. tingendas.“
2) Bewirkt es zwar für sich, mit dem Blute verbunden, keine Coagulation oder Trennung desselben, jedoch findet dieses bei etwas überschüssiger Säure oder gelinder Erhitzung statt. Es heißt in der citirten Abhandlung: „Sanguinem nec dissolvit nec coagulat.“
3) Bewirken salzsaure Platinlösung, salpetersaures Nickel, salzsaures Eisenoxid, salzsaures Gold, essigsaures Blei und Zink keine bemerkbaren Veränderungen in der reinen Lösung. Das Goldsalz scheint nach längerer Zeit eine Entfärbung zu bewirken und sich mehr zu reduciren, wobei ein bräunlicher Niederschlag entsteht.
4) Salpetersaures Quecksilberoxidul liefert, bei hohen Graden der Verdünnung der wässrigen Lösung, einen bedeutenden weißen Niederschlag.
5) Salpetersaures Quecksilberoxid desgleichen im geringern Grade.
6) Salpetersaures Silberoxid desgleichen einen bedeutenden flockigen Niederschlag.

Diese Niederschläge sind in überschüssig zugesetzter Aetzkalilauge mit dunkler Farbe wiederum lösbar.

Salpetersäure zeigt keine Einwirkung darauf. Erhitzt liefert der Niederschlag Producte thierischer Körper, namentlich Ammoniak, daher derselbe wohl als eine Ver=

bindung des respectiven Metalloxides mit der thierischen Substanz zu betrachten ist.

7) Ein sehr paßliches Prüfungsmittel scheint mir das Ammoniak zu seyn. — Wenn das Weltersche Bitter im Wasser auch sehr verdünnt ist, so wird beim Zusatz desselben im Ueberschuß, jedoch stets eine hervorstechende bräunliche Färbung statt finden, wobei sich nach dem Grade der Concentration, mehr oder minder bräunliche Flocken abscheiden, die in einem Ueberschuß des Ammoniaks nicht mehr lösbar sind, und erhitzt, ebenfalls die Gegenwart der Elemente thierischer Körper verrathen. — Dieser animalische Stoff scheint noch Spuren von salpetersaurem Gase zu entwickeln.

§. 168.

Bei Untersuchung des Inhaltes der Verdauungswerkzeuge, im Fall jene Substanz erzeugt sey, hätte man daher auch, außer den bestätigenden Prüfungsmitteln, besonders das Aetzammoniak in Berücksichtigung zu ziehen, außerdem auch dasjenige, was bei der Salpetersäure erörtert worden ist. — Zudem wird bei dieser starken Säure der Befund der Magenhäute, und hier von Seiten des die Obduction verrichtenden Arztes, gewiß das Nähere leicht erkannt werden.

Die thierischen nicht fettartigen Substanzen haben sämmtlich ähnliche Modificationen erlitten. Es würde daher die Vergiftung von bedeutenden Folgen nach einer aus Fleischspeisen bestehenden und genossenen Nahrung seyn. Uebrigens ist bei adstringirenden, vegetabilischen Absuden die Prüfung mit den gedachten Metallsalzen schwerer durchzuführen, da auch hier sonst Niederschläge, mehr in Säuren lösbar, erzeugt werden.

Am häufigsten möchte die Probe mit Ammoniak zu gebrauchen seyn. — Uebrigens ist in allen diesen Fällen wohl

zu berücksichtigen, daß die Flüssigkeit nach der Filtration gelinde verdunstet werde, damit die Empfindlichkeit hierdurch steige, wie auch die Prüfung auf freie Säuren u. s. w. statt finden kann.

Das Weltersche Bitter wird stets mehr oder minder die gelbliche Färbung, bei hoher Concentration die goldgelbe, zum Vorschein bringen, und auch schon einigermaßen der eigenthümliche bittere Geschmack entscheiden. — Direct statt findende Vergiftungen möchten wohl nicht vorkommen. Versuche sind bloß an Thieren damit angestellt, und hier die merkwürdige Eigenschaft der Färbung mehrerer Theile des Organismus wahrgenommen. So z. B. bei einem Thiere, dem das gelöste Gift in den Magen gebracht war, bewirkte dies eine citronengelbe Färbung des Magens, der Conjunctiva, der wässrigen Feuchtigkeiten des Auges und der äußern Lage der Krystalllinse, der Arterien, der innern Haut der Venen, so auch des Zellgewebes an verschiedenen Orten, namentlich der Lungen. Dahingegen fand dies nicht mit den Nerven, dem Rückenmark u. Gehirn statt. So auch ist die ausgebrochene Flüssigkeit gelblich gefärbt. Hin und wieder fand man dies auch mit dem Harne bestätiget. Bei einem Kaninchen fand man, indem dasselbe durch in eine Wunde gebrachtes Weltersches Bitter getödtet worden, die Muskeln, Zellgewebe, Gefäße und Nerven in der Nähe der Wunde gelb, und in den Arterienstämmen war der Faserstoff vom Cruor getrennt, dann auch gelblich gefärbt. — Es wären diese Fälle noch hauptsächlich wahrzunehmen, um auch die so gefärbten Theile u. s. w. einer näheren chemischen Prüfung zu unterwerfen.

Käsegift.

§. 169.

Ich verweise den Leser zugleich bei diesem Artikel auf dasjenige zurück, was bei der Fettsäure oder dem Wurstgifte weiter oben gesagt worden ist, betrachte jedoch das Käsegift einigermaßen als isolirt von dem Gedachten dastehend. Hauptsächlich in Westphalen hat man jüngsthin von Vergiftungen dieser Art überraschende Beweise gehabt, und unsere Wesergegend insbesondere möchte keinen unwichtigen Beitrag zur Geschichte dieser merkwürdigen Substanz liefern.

§. 170.

Später als das Wurstgift, ahnete man die Gegenwart einer ähnlich wirkenden Substanz in den kleinen Käsearten. — Obgleich überzeugende Beweise von der Gegenwart einer solchen vorhanden sind, so ist trotz allen Bemühungen der Chemie, dennoch diese noch nicht im Stande gewesen, die Eigenthümlichkeit des Stoffes selbst darzuthun, sondern die Resultate scheinen darauf hinzudeuten, daß diese Substanz in verschiedentlich modificirtem Zustande die schädlichen Eigenschaften andeutet.

§. 171.

So war es mir in Gegenwart des geschickten Kreisphysicus Dr. Seiler und Dr. Schröder in Höxter gelungen, aus dem Rückstände einer solchen verdächtigen kleinen Art des Käses, Blausäure darzustellen (Brandes Archiv), ein Umstand, der mir später selten wieder vorkam, und welcher auch durch andere Chemiker (sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigend) nicht bestätiget wurde. Daß übrigens die Elemente zur Bildung jener Säure vorhanden sind, kann Niemand in Abrede stellen, eben so wenig, als die oft so modificirten Operationen der Natur, bei Bildung dieses oder jenen Stoffes. — Ich habe versucht, unter diesem Punct mehr aufzuzählen.

§. 172.

Wir verdanken neuerdings Brandes (dessen Archiv XXVIII. H. 2.) eine Zusammenstellung der bekannteren Thatsachen über die giftigen Käse.

Ich verweise auf dessen Abhandlung, und werde hier nur hauptsächlich das erwähnen, was dem Arzte oder Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen von Nutzen seyn kann. — Ich habe in meiner frühern Stellung verschiedentlich Gelegenheit gehabt, Beobachtungen hierüber zu sammeln.

§. 173.

Die oben von mir in Brandes Archiv gelieferte Abhandlung betraf kleine Käse, welche aus der Umgegend von Höxter zum Verkauf ausgeboten waren. Ueber die dem Organismus schädlichen Wirkungen hatte sich Dr. Seiler in einem Berichte an die königl. Regierung zu Minden hinlänglich ausgesprochen, und namentlich bei denjenigen Individuen, welche davon genossen hatten, Schwindel, Erbrechen, Trockenheit des Schlundes wahrgenommen. Die chemische Untersuchung, welche ich in dem ersteren Falle vornahm, deutete durchaus auf keine Beimengung giftiger Samen oder irgend eines schädlichen Metalles hin, und man kann wohl außerdem annehmen, daß die geringen Quantitäten Kupfers, welche hin und wieder in solchen verdächtigen Käsearten vorgefunden wurden, den geringsten Antheil an jenen schädlichen Effecten haben dürften. — Wohl aber fand ich bei der, nach Lassaigne's Methode angestellten Destillation (indem der zerriebene Käse mit Wasser und wenigem Alkohol vermengt wurde) Spuren von Blausäure im Destillate vorhanden, die zwar nur sehr gering waren, und deren Gegenwart besonders dadurch sich charakterisirte, daß nach dem Zusatze von Kali und Eisenoxidul-Oxidsalze einige Tropfen Salzsäure das freie Oxid aufnahmen, und die bläulich gefärbte

Flüssigkeit, aus der sich schwer späterhin der suspendirte Niederschlag trennen ließ, die Gegenwart jener Säure bekundete.

§. 174.

Außer dieser Substanz war jedoch noch eine größere Menge einer andern in der Flüssigkeit verbreitet, deren Existenz schon gleich durch physische Kennzeichen wahrgenommen werden konnte. Zu diesen Letzteren gehörte namentlich:

1) Ein durchdringender empyreumatischer Geruch.
2) Ein säuerlicher, hintennach bitterlicher Geschmack.
Als chemische Charakteristik im Allgemeinen:
3) Die Reaction auf Lacmuspapier.
4) Das Opalisiren der Flüssigkeit durch Einwirkung der Luft und des Lichtes.
5) Erzeugung von Niederschlägen durch Einwirkung verschiedener metallischer Salze u. s. w.
6) Sättigungscapacität auf Kalien und Erden.

Dies waren die allgemeinen Eigenschaften, welche ich bei meinen ersten Untersuchungen auffand, und die ich hier vorerst aufführen will. Die Resultate der späteren genauern Beobachtungen werde ich weiter unten nachfolgen lassen, nachdem ich vorher diejenigen anderer Chemiker berücksichtiget habe. — Wir wollen diese weiter unten aus Brandes Abhandlung entnehmen.

§. 175.

Die Art der Zubereitung der Käse ist bekannt. Geschieht dieselbe auf reinlichem Wege, und ist die dazu in Anwendung gesetzte Milch unverdorben, oder von gesunden Thieren entnommen, so sollte man voraussetzen, daß der Einfluß des Fabrikats auch für den Körper ohne Nachtheil seyn müsse, wie man ja auch häufig schon veralteten Käse ohne Nachtheil genießt. Nach verschiedenen Beobachtungen des Dr. Seiler und meinerseits

möchten wir die schädliche Wirkung des Käses hauptsächlich dann erkennen, wenn bei der Zubereitung desselben eine gewisse Unreinlichkeit vorherrscht — und hauptsächlich in Gährung begriffene Massen mit frischen vermengt werden. — Dies geschieht in manchen Gegenden Westphalens, um die Operation schneller zu beendigen, und wie der Landmann vermuthet, das Fabrikat von besserer Güte darzustellen. — Ich habe mich übrigens davon überzeugt, daß die Mulden, worin die Käse getrocknet werden, oft noch von längerer Zeit her Ueberbleibsel enthalten, die bereits in faulige Gährung übergingen. Die chemische Untersuchung dieser Massen gab ähnliche Resultate, wie der bereits zubereitete Käse, die als verdächtig confiscirt wurden.

§. 176.

Buchner[1]) citirt den Umstand, daß die schädlichen Eigenschaften des Käses hauptsächlich davon herrühren sollen, daß derselbe nach der Abscheidung des Rahms lange Zeit im feuchten und ungesalzenen Zustande aufbewahrt wird, und nun die Masse in faulige Gährung überzugehen geneigt ist.

§. 177.

Es dürfte nun hauptsächlich, die Sache von einem chemischen Gesichtspuncte betrachtet, bei dem Käse der Käsestoff, Käsesäure, Käseoxid in Berücksichtigung gezogen werden. In der Abhandlung von Brandes[2]) wird bemerkt, daß die Essigsäure aus der sauren Milch, sich mit dem Käsestoffe zu einer im Wasser unlöslichen Verbindung vereinige, und so beide getrennt werden. Diese Ansicht giebt Berzelius. Brandes will die Trennung des essigsauren Käseoxides so erklären, daß

---

1) Dessen Toxicologie, neueste Auflage. S. 147.

2) Archiv 28. H. 2.

die, in der Milchflüssigkeit fein zertheilt schwebende Verbindung sich durch Einwirkung der Wärme mehr verdichtet, wodurch die dazwischen befindliche Flüssigkeit die Zwischenräume verlässt — noch mehr dürfte aber die Eigenschaft zu berücksichtigen seyn, daß die Lösung des Käsestoffes in der Wärme gerinnt. — Neutrale Verbindungen des Käsestoffes lösen sich im Wasser auf, so auch ist derselbe für sich in Alkalien auflöslich. Durch das Erhitzen mit Weingeist, wird er nach und nach in eine stinkende wachsartige Materie umgewandelt. Wird die wässrige Lösung des reinen Käsestoffes gekocht, so bedeckt sie sich mit einem weißen Häutchen von geronnenem, sich abscheidenden Käsestoffe.

Als eine Haupteigenschaft, hierher gehörig, bemerken wir, daß derselbe in einem bedeckten Glase unter Wasser aufbewahrt, nach Proust in Gährung übergeht, saure Eigenschaften erhält, und Ammoniak entwickelt. Nach längerer Zeit erscheint er als graue zähe stinkende Masse, die eine Verbindung von phosphor- essig- und käsesaurem Ammoniak ausmacht, mit Gummi vermengt. — Wir finden überhaupt diese stickstoffhaltige Substanz durch Gährung und Fäulniß neue Verbindungen erzeugen.

Im Verlauf des Sommers 1827 habe ich über die Art und Weise der Gährung mancher Käsearten, eine Reihe von Beobachtungen angestellt. Ich habe den Käse für sich und auch in Berührung verschiedener Flüssigkeiten der Fermentation unterworfen. Ebenso beim häufigen Wechsel der Luft, so wie auch bei dem geringeren Zufluß derselben. Hier finde ich hauptsächlich folgendes zu verzeichnen:

1) Ist der Käse möglichst von seiner adhärirenden Feuchtigkeit befreit, und genugsam mit Küchensalz versetzt, so trocknet derselbe beim Zutritt mäßiger Wärme nach und nach sich erhärtend aus, ohne bei dem nachfolgenden Genuß schädliche Eigenschaften zu äußern.

2)

2) Jemehr derselbe Feuchtigkeiten besitzt, um so schneller findet der Gährungsproceß statt, und dieses scheint mir besonders im eingeschlossenen Raume der Fall zu seyn.

3) Es läßt sich ferner daraus folgern, weshalb Käse im Gefäße mit Wasser, so rasch die Anzeigen der Fäulniß andeutet.

Das Wasser enthält meinen Beobachtungen zufolge nach statt gefundener Operation freie Essigsäure, essigsaures Ammoniak, erzeugt durch Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks, und sonstige Producte der Zersetzung thierischer Substanzen, auf diesem Wege abgeschieden.

Doch findet hierbei ein Umstand statt, der einiges Interesse erregen dürfte.

Ich habe nämlich nicht verabsäumt, die verschiedenen Producte näher zu untersuchen, und namentlich die Flüssigkeiten der Destillation zu unterwerfen, um die flüchtigern Producte der Gährung zu erhalten. Desfalls beobachtete ich dieses Verfahren bei einem Käse, welcher, der Sonnenwärme ausgesetzt, mit hinreichender Menge Wasser sich in Gährung befand. Schon in den ersten Tagen entwickelte sich ein dem Ammoniak verwandter Geruch, und nun wurde eine Quantität der Flüssigkeit untersucht, wie auch der Destillation (in Verbindung mit wenigem Alkohol) theilweise unterworfen. Das übergegangne Destillat wurde nach der oben bei der Blausäure beschriebenen Methode auf den Gehalt derselben erforscht, und in einigen Fällen (bei stattgefundenen Wiederholungen der Operation) die Gegenwart der Blausäure außer allen Zweifel gestellt, und zwar im ähnlichen Zustande, als ich dies bei der Untersuchung des giftigen Käse berührt habe.

Es schien mir zur Bildung der Blausäure noch ein besonderer Einfluß der Wärme nothwendig — vielleicht, daß auch andere Kräfte, wie Electrizität, dazu beitragen mögen, da ich

nur bei einigen im Sommer angestellten Beobachtungen die gewünschten Resultate erhielt, dagegen verschiedene im Winter mißlangen, oder kein genügendes Resultat lieferten.

Hieraus mögen wir denn auch den Grund entnehmen, weshalb andere Chemiker die Gegenwart der Blausäure in Zweifel zu ziehen geneigt sind. Die Käse und vorzugsweise die, welche giftige Eigenschaften äußern, sind im zweiten Grade der Gährung begriffen. Durch diesen Umstand ist die Blausäure schon verschwunden, indem ihre bildenden Elemente bei der Zersetzung zur reichhaltigeren Erzeugung des kohlensauren Ammoniaks in Anspruch genommen seyn dürften. — Dies wurde mir klar, als ich die auf dem Käse rückständige Flüssigkeit wiederum in späterer Zeit einer Untersuchung dann unterwarf, als der Käse bereits in mehr suspendirtem Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, und der Fäulnißproceß gleichmäßig eingetreten war.

Mehr als durch die Blausäure werden aber die giftigen Eigenschaften durch die Gegenwart einer andern Substanz bedingt, deren specielle Erörterung ich weiter unten am Schlusse liefern werde und die ein verwandtschaftliches Verhältniß zu dem Wurstgifte äußert. — Diese Substanz ist fettiger Natur, säuerlich und scheidet sich aus dem Käse durch längere Einwirkung der Luft, Wärme, überhaupt in den letztern Stadien des Processes ab. Sie erzeugt sich zugleich mit dem Ammoniak und der Essigsäure.

Wir dürfen daher wohl annehmen, daß diejenigen Käse, welche Blausäure enthalten, die ersten Stadien der Zersetzung erlitten und noch Antheile von Wasser enthalten. Die reichhaltigere Menge der erzeugten Essigsäure und Kohlensäure, wie des Ammoniaks, sodann die Gegenwart der Fettsäure, werden also in gleichem Verhältnisse die Abwesenheit der Blausäure bedingen.

4) Habe ich noch Versuche mit der Käsesubstanz dahin angestellt, daß ich diese in Berührung mit Weingeist der nach und nach eintretenden Fäulniß unterwarf. Es zeigten sich ähnliche Phänomene, nur mit dem Unterschiede, daß die Spuren von Blausäure geringer waren und sich eine reichhaltigere Menge von Essigsäure gleich anfangs erzeugte, ein Umstand, der auch durch ähnliche Operation der technischen Chemie, wenn Weingeist mit dazu sich eignenden Substanzen der sauren Gährung unterworfen wird, sich bestätiget.

5) Flüssigkeiten, welche gleich anfangs mit Essigsäure und Käsesubstanz der Gährung unterworfen wurden, lieferten bei Fortschreitung der Letzteren ähnliche Erscheinungen, dagegen wurden

diese Erscheinungen gehemmt, wenn statt der vegetabilischen, irgend eine mineralische Säure in Anwendung gesetzt wurde. Namentlich bezweckten:

α. Salpetersäure die Bildung der so genannten bittern Materie Welters.

β. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde späterhin ein Antheil salzsauren Ammoniaks mit erzeugt.

γ. Schwefelsäure hinderte die Entstehung des Gährungsprocesses sehr. Bei geringer Verdünnung mit dieser Säure erfolgte der Moment der Fäulniß erst lange Zeit nachher. Größere Verdünnung führte die Bildung des schwefelsauren Ammoniaks mit herbei, und ist selbst im Stande, die sich erzeugende Kohlensäure zu verdrängen.

δ. Chlor veranlaßt die Zersetzung dann, wenn diese Substanz durch den Einfluß des Wasserstoffes, vorerst in Hydrochlorsäure verwandelt worden.

ε. Ein großer Zusatz von Chlornatrium ist dem Processe

sehr hinderlich, und wir dürften hierin hauptsächlich ein Medium aufgefunden haben, die giftigen Eigenschaften zu verringern.

§. 178.

Proust hat hauptsächlich dem Käseoxid und der Käsesäure seine Aufmerksamkeit bei der Umänderung der Käsesubstanz zugewandt. Die Käsesäure ist nach ihm als saures käsesaures Ammoniak in Käse enthalten, und soll diesem im Alter einen gewürzhaften Geschmack ertheilen. Das Käseoxid wird nach Proust aus der bis zur Syrupsdicke verdunsteten Abkochung des Käse mittelst Alkohol getrennt. Durch wiederholtes Lösen im Wasser, Abdampfen u. s. w. kann es gereinigt werden; durch Erhitzen wird es in Producte zersetzt, welche wir bei der trocknen Destillation thierischer Körper wahrnehmen. Spätere Beobachtungen Braconnot's haben die Eigenthümlichkeit des Käseoxides erwiesen, die Käsesäure jedoch als eine Verbindung anerkannt, welche nebst einer thierischen Materie noch Essigsäure, sodann essig- salzsaures- und phosphorsaures Ammoniak, nebst Natron und Spuren eines scharfen gelben Oeles enthält.

§. 179.

Meiner Ueberzeugung nach dürfte das elementare Verhältniß, in welchem die bildenden Bestandtheile im Käse selbst enthalten sind, hauptsächlich zu berücksichtigen, und die schädlichen Wirkungen eben so gut von der Käsesäure als von dem Käseoxide abzuleiten seyn, da beide in ebengedachten Fäulnißproceß überzugehen, und sodann die schädlichen Eigenschaften zu erhalten im Stande sind. — Ich habe nicht unterlassen, mit allen diesen aus dem Käse trennbaren Materien für sich eigens Versuche anzustellen — und namentlich mit dem Käseoxide dieselben sehr extendirt — jedoch bleiben die Erscheinungen mit geringen Modificationen immer diejenigen, wie ich sie oben citirt habe.

Diese Abweichungen beruhen darauf, daß der Proceß der Fäulniß, die Erzeugung der Säuren und des Ammoniaks, länger beim Käseoxide verschoben wird, als bei dem bloßen Käse.

Die Art und Weise, wie ich die Untersuchungen unternahm, habe ich eines Theils oben erörtert, andern Theils wird sie weiter unten erfolgen.

Die Auffindung des Ammoniaks, der Kohlensäure, Essigsäure und in einzelnen Fällen der Phosphorsäure wird uns hier weniger interessiren, als diejenigen Beobachtungen, welche sich auf die schädlichen Substanzen selbst erstrecken.

Chlornatrium würden wir natürlich auch als ein Nebenproduct in solcher Käsemasse zu betrachten haben.

§. 180.

Venghaus (Archiv. 25. Bd.) hat eine Verhandlung über das Käsegift geliefert, worin er sagt, daß frische Käse ein Extract liefern, welches mit schädlichen Eigenschaften auf den thierischen Organismus begabt ist, jedoch diese Eigenschaften durch das Trocknen der Käse verschwinden, indem sich in der frischen Masse vorzugsweise Käsesäure bilde, in der trocknen jedoch Ammoniak, durch welches Letztere die Säure gesättigt, und hierdurch die schädliche Eigenschaft, hauptsächlich der Letztern angehörig, gehoben sey. — Brandes bemerkt als Zusatz, daß, da die Käsesäure nach Braconnot nur ihre sauren Eigenschaften der Essigsäure zu verdanken habe, wohl in anderen beigemengten Substanzen die giftigen Eigenschaften zu suchen seyn müssen. Berücksichtiget man diesen Umstand genauer, so wird man ersehen, daß die bei der Braconnot'schen Käsesäure befindliche thierische Materie solchen Modificationen unterworfen werden kann, wie wir sie bei der giftigen Substanz — oder es sey gesagt — der Fettsäure wieder erkennen.

§. 181.

Dies hat einigermaßen Hünefeld bestätiget. Dieser Chemiker nimmt die Existenz einer Säure in der veränderten Käsesubstanz an, die er mit dem Namen Fäulnißsäure bezeichnet und die, seiner Ansicht nach, die Causa efficiens der giftigen Eigenschaften in dem verdorbenen Käse und den Würsten ausmacht. [1]) Wir können auch diesen Umstand mit dem Vorigen vereinbaren.

§. 182.

So führt Hünefeld den chemischen Character an, daß der Käse von röthlich=gelber Farbe sey, sauer reagire, und durch Salpetersäure fleischroth gefärbt werde. Der mit Wasser angeriebene Käse wurde einer Destillation unterworfen, das Destillat war ammoniakhaltig und zeigte keine schädlichen Wirkungen. Die wässrige Abkochung gab beim Verdunsten häufige Aussonderungen, eine Salzhaut, und erstarrte bei dem Erkalten zu einer klebrigen, honigartigen, gelblich=braunen, säuerlich reagirenden und scharf bitterlich schmeckenden Masse, die sich als käsesaures Ammoniak mit Chlornatrium und Käseoxid auswies. Käseoxid erkannte derselbe in den ersteren häutigen Absonderungen, die er nicht als giftig wirkend annahm. Das käsesaure Ammoniak wurde mit Thierkohle und essigsaurem Blei digerirt, die Flüssigkeit, lösliches käsesaures Blei enthaltend, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, sodann durch Abdampfen die Essigsäure entfernt. Die erhaltene Käsesäure war bräunlich und roch unangenehm säuerlich.

---

1) Archiv für med. Erfahrungen von Herrn Nosse, Wagner 1827. 2 Hft.

Ferner lieferte der mit Weingeist digerirte Käse eine etwas gelbliche Flüssigkeit, die filtrirt durch Wasser weiß gefällt wurde. Der die Trübung veranlassende Stoff schmolz beim Erhitzen wie Fett, stieß einen bitterlich sauren Geschmack aus und wurde als Fettsäure bestimmt. Eben so kalter Weingeist. Die unzerlegte geistige Flüssigkeit enthielt Käsesäure, käsesaures Ammoniak, etwas Kochsalz, Osmazome und viel Fettsäure. Durch Zerlegung mit essigsaurem Blei, wurden schwer lösliches fettsaures Blei, Osmazome, Bleioxid, Chlorblei, käsesaures Blei und essigsaures Ammoniak erhalten, wobei letztere beide Stoffe in Auflösung blieben, erstere jedoch präcipitirt wurden.

Der Niederschlag wurde mit Weingeist vermischt, wobei sich die Fettsäure abschied.

Diese reagirte sauer, war weiß, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, heißes Wasser nahm mehr davon auf. In der Wärme schmolz sie, verflüchtigte sich mit Zersetzung, und mit Entwickelung von Producten bei Zerlegung thierischer Körper der Art gewöhnlich. Gefällt wurde diese Säure aus der Lösung:

1) Durch Gallustinctur.
2) Salpetersaures Kupfer, grünlichweiß.
3) Durch Blei-Quecksilber-Silbersalz, weiß.
4) Schwefelsaures Eisen, bräunlich.
5) Chlorgold, gelblich.
6) Chlorplatin, gering.

Gedachter Chemiker unterscheidet sie von Thenard's Fettsäure, und nennt sie Fäulnißsäure. Nach ihm möchte auch die Fettsäure in den gedachten Fabrikaten die wichtigere Rolle spielen.

Ich habe diese Untersuchung ebenfalls näher berücksichtiget, da die meinigen, deren noch in den Endresultaten gedacht werden soll, einigermaßen damit im Einklang stehen.

Wir fahren vorerst fort, die Arbeiten anderer Chemiker zu citiren.

§. 183.

Sertürner und Westrumb haben ebenfalls Gelegenheit gehabt, giftige Käse zu untersuchen, und wir wollen die Resultate kurz bemerken.

1) Erhielten sie durch das Verdunsten des geistigen Extractes, ein bräunliches sauer reagirendes ammoniakhaltiges Extract, welches giftige Wirkungen äußerte.
2) Wurde der giftige Auszug nach dem Filtriren und Erkalten der Destillation unterworfen, so erschien auf der Flüssigkeit ein bräunliches sauer reagirendes Oel, mit giftigen Eigenschaften ausgerüstet.
3) Wurde der Käse mit Alkohol ausgekocht, so hinterließ das Filtrat nach dem Erkalten einen weißen flockigen Bodensatz, bei gelinder Wärme schmelzend, und mit den Eigenschaften einer Säure ausgerüstet, die ebenfalls giftig wirkt.

§. 184.

Wir gehen nun zu Brandes Versuchen über. Diese sind umfassend geschildert worden, und ich will Gelegenheit nehmen, zugleich die Resultate meiner frühern Arbeiten diesen anzureihen und die Abweichungen zu bemerken.

Physische Eigenschaften des giftigen Käse.

1) Die Farbe ein schmutziges Gelb, mit grünlichen Puncten.
2) Structur — wenig porös, mehr compact. Diese letztere Eigenschaft habe ich fast immer bestätiget gefunden.
3) Geruch dumpfig stechend, etwas betäubend. Das Aromatische des Käsegeruches verschwindend.
4) Geschmack ist nach meinen Beobachtungen stets demjenigen des ranciden Fettes verwandt gewesen.

5) Mit Wasser angerieben, erhält dieses säuerliche Eigenschaften, eben so wirkt Alkohol darauf.

Chemische Eigenschaften und Untersuchungen.

Wir verhandeln hier nur die oben gedachten durch Fettsäure giftig wirkenden Käse, und verweisen auf die mit schädlichen Metallstoffen versehenen, bei Letzteren selbst. Brandes hatte 500 Gran des Käse mit Alkohol gekocht, wobei die heiß filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten eine gelblich weiße, körnige Masse absetzte, die einstweilen mit a bezeichnet wurde.

Die geistigen Flüssigkeiten aus a wurden einer Destillation unterworfen, und der Rückstand im Wasserbade verdunstet. Es wurde ein Extract erhalten, das mit Wasser ausgekocht, eine braune Lösung gab, die nach dem Verdunsten 160 Gran Rückstand hinterließ, während das vom Wasser nicht Gelöste 62 Gran wog.

Sodann wurde der in Alkohol unlösliche Käserückstand aus a, mit Wasser zum Sieden gebracht. Es entstand eine braune Lösung, die durch das Verdunsten 27 Gran Extract hinterließ.

Prüfung der einzelnen Stoffe nach Brandes.

Die laut a bezeichnete, nach dem Erkalten des Alkohols sich abscheidende, Substanz besaß nachfolgende Eigenschaften:

1) Eine gelblich-weiße Farbe.
2) War sie löslich in siedendem Alkohol, nach dem Erkalten sich wiederum abscheidend.
3) Reagirte diese Lösung sauer.
4) Kali und Ammoniak bewirkten eine Lösung der Substanz.
5) Zeigte sie keine giftigen Eigenschaften. Sodann wurde

der im Wasser gelöste Rückstand von b mit Alkohol gekocht. Die Lösung trübte sich beim Erkalten und ließ noch einen Theil des in d geprüften Stoffes fallen. — Die davon filtrirte Flüssigkeit hinterließ nach dem Verdunsten eine Substanz, die von Thieren ohne Nachtheil genossen wurde.

Der im Wasser lösliche Theil aus b, war körnig, bräunlich, saurer Reaction, sich auch leicht in Alkohol lösend. Verschiedene metallische Salze fällten denselben, und er verhielt sich wie Proust's käsesaures Ammoniak. Kali entwickelte Letzteres daraus. Auch diese Substanz deutete auf keine giftigen Eigenschaften hin.

Das wässrige Extract aus c verhielt sich als eine leimartige Materie, und indifferent in ihren Wirkungen auf den thierischen Organismus.

Ich habe bereits früher giftigen Käse mit verschiedenen Flüssigkeiten der Extraction unterworfen, und die daraus fällbaren Substanzen näher geprüft — jedoch nie gefunden, daß sich diese Auszüge, in Beziehung der chemischen Reaction, eigenthümlich verhielten. Eben so zeigten sie keine schädliche Eigenschaften auf den Organismus.

Das Hauptergebniß bei meinen Untersuchungen bestand in den Producten, welche ich durch die Destillation erhielt, und diese Resultate mögen so ziemlich mit den Beobachtungen Sertürners und Westrumbs im Einklange stehen. Es würde aber zu weit umfassend seyn, die Versuche von Brandes hier durchzuführen; es genüge daher, daß ich auf den Verlauf dieser lehrreichen Abhandlung selbst verweise — und bei meinen Versuchen nur die Hauptdata derselben berühre. — Die Endresultate der Brandesschen Untersuchungen gehen dahin aus, daß alle Producte, welche durch Extraction sowohl als Destilla-

tion aus dem verdächtigen Käse erhalten wurden, sich in ihren Wirkungen auf den thierischen Organismus indifferent zeigten. Es möchte ferner nach ihm zu folgern seyn, daß die schädliche Substanz bei der chemischen Zerlegung selbst, eine Modification erhalte, und zwar so, daß die giftigen Eigenschaften verschieden, oder auch durch Anknüpfung einer neuen Verbindung (vielleicht der Säure mit Ammoniak u. s. w.) diese Letzteren einbüße. — Der Umstand, daß Sertürner, Westrumb u. A. im Stande gewesen sind, bei der Zerlegung Producte darzustellen, die allerdings mit giftigen Eigenschaften begabt waren, und Brandes bei ähnlichen Untersuchungen dennoch dies verneinen mußte, führte ihn zu obiger Erklärung, wie auch, daß das Gift der Käse wahrscheinlich eine andere Substanz seyn müsse, als eine der von ihnen genannten, oder auch wohl damit verbunden seyn könne. — Uebrigens bedürfe dieser Gegenstand noch einer Reihe neuerer Versuche, um ins Klare gebracht zu werden. Dann führt Brandes noch an, daß die Käse nicht gleich zusammen gesetzt sind, sondern sie enthalten, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit gestanden haben, mehr auflösliche Producte. — In dem kleinen Handkäse findet sich nach ihm Essigsäure, Aposepedin, phosphorsaures Ammoniak, eine thierisch-vegetabilische Materie, fettes Oel, Elain- und Talg-Säure. Letztere drei Substanzen seyen nicht immer vorhanden, jedoch Aposepedin scheint ebenfalls eine Säure zu seyn, da es sauer reagirt und mit Ammoniak eine leicht lösliche Verbindung eingeht, jedoch verliere es beim Erhitzen und Verdunsten der Lösung Ammoniak, und scheide sich aus u. s. w.

§. 185.

Ich gehe jetzt zu meinen Beobachtungen über.

Bereits oben habe ich die allgemeinen physischen und chemischen Charactere der Käse angeführt, und mit andern Chemi-

kern gefunden, daß die Structur desselben sich stets mehr zum Compacten hinneigt, und schon durch einen sauren, widerlichen Geruch die giftige Natur bekundet wird.

Bei Untersuchung solcher Käsearten, dürfte man nun sein Augenmerk hauptsächlich auf die Producte der Destillation richten, da die auf anderem Wege abgeschiedenen Substanzen, sich nicht mit den bemerkten giftigen Eigenschaften ausgerüstet befinden.

Ich habe eben gezeigt, welchen Veränderungen der Käse unter Einwirkung der Fäulniß und verschiedener Flüssigkeiten unterworfen ist.

Hierauf fußend, unternahm ich eine Reihe von Versuchen mit derjenigen Substanz, die ich bereits im Verlaufe dieser Abhandlung als Rückstand in den Mulden bezeichnete. — Häufig fand ich hier keine Veränderung eingetreten, doch in verschiedenen Fällen solche, wie sie den giftigen Käsearten eigen sind — also, daß man hier wohl die Ursache der Modification mancher Käseart aufzusuchen berechtiget seyn dürfte. — So ist es ja auch bei dem Processe der sauren Gährung einleuchtend, daß geringe Atome einer Säure, in der zu gährenden Masse, schon im Stande sind, dieselben binnen kurzem ansehnlich zu vermehren.

§. 186.

I. Zuerst wurde der verdächtige Käse mit hinlänglicher Menge Wasser angerieben, so daß das Ganze eine breiartige Consistenz erhielt. — Die Farbe desselben war wechselnd, je nachdem der Käse röthlich, gelb oder grau erschien. — Diese Maceration geschah vollkommen, so daß binnen kurzer Zeit jede Substanz erweicht erschien. Dies betraf die körnige Masse, welche wir, als dem unverdächtigen Käse eigenthümlich, in der giftigern Art noch vertheilt wahrnehmen.

II. Diese Masse reagirte jedesmal säuerlich. Sie wurde auf verschiedene Art weiter untersucht. In zwei Hälften getheilt, wurde die eine Quantität A, mit mehr Wasser verdünnt, einige Stunden damit in Berührung gestellt, und die andere Hälfte B der Destillation in einem Kolben mit aufgesetztem Helme unterworfen, um der Verunreinigung des Destillationsapparates vorzubeugen.

A wurde demnächst durchgeseiht, und die Flüssigkeit bis zur Hälfte destillirt. Das Destillat erschien wasserhell und wurde einstweilen zurückgestellt. B, der Destillation unterworfen, erschien dagegen von mehr trüber Beschaffenheit. Diese Letztere wurde vermehrt, als das Product der Operation verschiedentlich auf den Rückstand zur neuen Destillation gebracht wurde.

Die Eigenschaften beider Flüssigkeiten bestanden in Nachfolgendem:

1) Besaß A einen säuerlich-stechenden Geruch, bei B war dieser mehr empyreumatisch.
2) War der Geschmack von A säuerlich, bei B mehr widerlich, hintennach bitter.
3) Hatte A nach längerem Stehen, unter Berührung der Luft, das Ansehen beibehalten, während B auf der Oberfläche eine dünne Lage einer fettartigen Substanz abgeschieden enthielt, die besonders säuerliche Reaction andeutete; und einstweilen mit X bezeichnet zur weiteren Prüfung hingestellt wurde.
4) Beide Flüssigkeiten zeigten Sättigungscapacität gegen Alkalien.
5) Die Hauptdata der chemischen Reaction bestanden darin, daß
   a. Beide Flüssigkeiten, mit Gallustinctur versetzt und einige Stunden der Ruhe überlassen, die Erzeugung von

Flocken veranlassten. Jedoch war dies bei B in größerer Maße wahrzunehmen.

b. Bei der Prüfung auf Blausäure, fand sich diese unter 6 Versuchen nur zweimal vor [1]); dies war sowohl bei A als B der Fall.

c. Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugte einen anfangs schwärzlichen Niederschlag, nach und nach mehr grau werdend. Ich leite dies von der Gegenwart des sich zuerst gebildet habenden Ammoniaks her, besonders reichhaltig bei B, welches späterhin bei Einwirkung der freien Säure mehr gefesselt wurde. Merkwürdig ist der Umstand, daß sich kohlensaures Ammoniak neben der freien Säure in der Flüssigkeit gelöst erhalten kann. — Dies möchte darin seinen Grund haben, daß die Säure gleichsam in eine fettartige Substanz eingehüllt erschien, und durch Reaction des Quecksilbersalzes mehr isolirt wird, und die Wirkungen auf das Ammoniak späterhin ausübt. — Daß bei B ein größerer Antheil Ammoniaks zugegen ist, dürfte wieder darin zu suchen seyn, daß die Käsemasse sich bei der Erhitzung nicht gleichmäßig suspendirt erhält, sondern im Apparate festsitzt und nun eine Zersetzung erleidet.

d. Salpetersaures Silberoxid bewirkte hauptsächlich bei B die Abscheidung einer durch Einwirkung des Lichts bräunlich gefärbten Substanz, die durch hinzugesetztes Ammoniak unverändert blieb.

---

1) Ich habe bereits oben bemerkt, daß ich die Rückstände der Mulden der Untersuchung unterwarf. Hier erhielt ich bei den ersteren Stadien der Gährung, mehrmals Blausäure in dem Producte der Destillation, eben so, als wenn ich Käse für sich mit Wasser der Fäulniß überließ. (S. oben.)

e. Essigsaures Bleioxid bewirkte in beiden Fällen Trübungen, durch hinzugesetzte Salpetersäure wieder verschwindend. Man dürfte dies ebensowohl durch sich trennendes Bleioxid, als auch der Verbindung des Bleioxides mit der thierischen Materie erklären.

Bei allen diesen Operationen schien die in B befindliche Substanz keine besondere Veränderungen zu erleiden.

§. 187.

Die von der gedachten Destillation übrig gebliebenen Rückstände, wurden ebenfalls eigenen Untersuchungen unterworfen. Doch ergab sich aus dem Resultate Nichts, was auf eine nicht schon bekannte Substanz hindeuten könnte. Ich führe dies nochmals kurz an, und verweise auf Brandes Abhandlungen denjenigen meiner gütigen Leser, welcher sich vielleicht mit einer Untersuchung, außer dem Bereiche dieser Verhandlungen liegend, beschäftigen dürfte. Die Resultate sind überhaupt mehreren oben Gedachten, so wie den bekannnten Proust'schen anzureihen. Meiner Meinung nach dürften hier vorzugsweise die flüchtigeren, oder die durch Destillation erhaltenen Substanzen, näher zu berücksichtigen seyn. — Die Gegenwart mehr freier Substanzen in dem Rückstande sowohl durch Extraction mit Wasser als Weingeist erhalten, wohin namentlich Phosphorsäure, Chlornatrium, thierische Materie, käsesaures Ammoniak, Käseoxid u. s. w. gehören, ist weniger für uns von Interesse, da wir in diesem nicht die schädlichen Substanzen erkennen dürften.

§. 188.

Ich verschaffte mir, im Besitze einer hinreichenden Menge von Käse, neue Quantitäten der laut A und B bezeichneten Flüssigkeiten.

Bei dem Wurstgifte habe ich angeführt, welchen Veränderungen die Fettsäure durch das Alter unterworfen seyn kann,

und habe diese sodann mit dem Namen der oxidirten Fettsäure bezeichnet. Ich unterließ dem zufolge nicht, einen Theil der isolirten Flüssigkeiten von A und B für sich längere Zeit der Einwirkung eines Antheils eingeschlossener atmosphärischer Luft auszusetzen. Sodann wurde eine andere Menge ferneren Untersuchungen unterworfen. A wurde mit Natron gesättiget, und im Porzellaingefäße die Masse zur Trockniß verdunstet, auch nachher erhitzt. Die wieder zu Pulver gebrachte Substanz wurde mit hinreichender Menge Schwefelsäure der Destillation (höchst langsam) unterworfen. In der Vorlage schied sich ein Fluidum ab, das mit den Eigenschaften einer Essigsäure ausgerüstet, und meistens von dem Antheile der früher gedachten empyreumatischen Substanz befreit war. Diese Letztere war aber noch zugegen, wenn das Salz minder im Gefäße erhitzt wurde.

B, auf gleiche Weise behandelt, gab ähnliche Resultate, doch hielt es schwer, bei gleichen Wärmegraden die in selbigen vorhandene fettartige Materie zu zerstören. Ohne stärkern Hitzegrad trennte sich die Substanz stets wieder.

§. 189.

Diese fettartige Materie schied sich aus der Flüssigkeit von B, durch wiederholte Cohobation nach und nach ab. Sie wurde leicht getrennt, und stellte so nach wiederholter Destillation mit Wasser, ein unangenehm riechendes, bitterlich-sauer schmeckendes Princip dar, welches, kleinen Thieren eingegeben, dieselben in krankhaften Zustand versetzte. Bei einigen Menschen, welche davon genossen, erregte der Genuß Uebelkeit, Trockenheit des Schlundes und Mangel an Appetit. Diese Wirkung war sehr auffallend und ähnlich derjenigen Substanz, welche von mir als oxidirte Fettsäure bezeichnet worden ist, und die auch eine Materie dieser Art suspendirt enthielt. (Siehe oben Fettsäure.)

§. 190.

Die in den Gefäßen hingestellten Flüssigkeiten von A. und B. wurden nach einigen Monaten geöffnet.

Der empyreumatisch-widrige Geruch hatte sich bedeutend vermehrt, und die Flüssigkeiten von B. enthielten in größeren Verhältnissen, wie früher, die fettartige Substanz beigemengt. Sie wurde durch Sättigung der Flüssigkeit mit Natron, gelinde Verdunstung, und durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, ebenfalls auf dem Destillate schwimmend. Es war mir eher vergönnt mit dieser Versuche anzüstellen; ich fand jedoch, daß sie die Eigenschaften anderer Fettarten theilte, so z. E. sich mit Kalien saponificirte, theilweise in Alkohol löste, aber durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure sehr bald den sonst starken Geschmack und Geruch (in ihrer Verbindung) einbüßte.

§. 191.

Wenn der Käse für sich gleich anfangs mit Wasser zum Brei angerieben, und sodann mit Schwefelsäure versetzt, einer Destillation unterworfen wird, so scheint diese Substanz sich nicht zu entwickeln, sondern man erhält sodann ein Fluidum, welches Essigsäure, Spuren von Chlorwasserstoffsäure (aus dem zersetzten Chlornatrium) und Antheile schwefliger Säure (den Umständen gemäß) enthält. Eben so zerstört auf gleiche Weise die Salzsäure jene Substanz, und liefert fremdartige Producte, durch die Zersetzung der Säure theilweise selbst bedingt.

§. 192.

Aus vorliegenden Beobachtungen mögte ich nicht abgeneigt seyn nothwendige Resultate zu entnehmen.

1) Scheint mir die giftige Eigenschaft sowohl des Wurst-, Fett- und Käsegiftes in der Gegenwart einer eigenthümlichen (sich durch chemische Eigenschaften minder, als durch phy-

sische characterisirende) Substanz, fettartig-säuerlicher Natur begründet. — Schwefel und Salpetersäure sind bei erhöheter Temperatur geschickt, jene Substanz (bei der Wärme flüchtig) zu zersetzen.

2) Scheint aus den Versuchen derjenigen unter verschiedenen Umständen der Fäulniß unterworfenen Käsearten hervorzugehen, daß sich diese Substanz unter Einwirkung von Sauerstoff, Licht und Wärme während des Gährungsprocesses und nach der Bildung der Essigsäure, so wie des Ammoniaks erzeugt.

Auffindung des Blutes nach statt gefundener Verwundung oder Ermordung.

Das thierische Blut verdient auch einer nähern Berücksichtigung in gerichtlich-chemischer Hinsicht, besonders, seitdem uns die Beobachtungen des Lassaigne und Chevallier über die Ausmittelung desselben bekannt sind.*) Hier wären vornehmlich die Fälle aufzuzählen, wo nach einer geschehenen Mordthat an dem Instrumente noch Spuren des Blutes, selbst nach längerer Zeit, vorhanden seyn könnten, und wenn vielleicht ein Indicium dieser Art zur Aufhellung der Sache dienen könnte.

§. 193.

Vauquelin hatte früher schon beobachtet, daß der in dem bewohnten Zimmer sich erzeugende Eisenrost Ammonium im freien oder kohlensauren Zustande enthalte und die Gegenwart desselben wohl auch vom Blute herrühren könne.

---

*) Revue medicale, Avril 1825. Geigers Magazin XI. 179.

Lassaigne hatte die Bemerkung gemacht, daß die Blutstropfen auf Eisen gebracht (im möglichst polirten Zustande) und schnell an der Atmosphäre eingetrocknet, keine Oxidation des Metalles bewirkten, jedoch dieses statt fand, wenn das Trocknen an einem feuchten Orte und nach und nach geschah. Die Blutstropfen ohne Oxidation des Eisens lassen sich leicht ablösen. Bei der Untersuchung hat man auf ihre theilweise Lösung in Wasser, röthlich erscheinend, zu achten, wobei eine Trennung des Faserstoffes statt findet. Noch mehr wird dies bewerkstelliget durch das Gerinnen in der Hitze, ferner durch Einwirkung von Säuren, und die Niederschläge, welche vermittelst adstringirender metallischer Substanzen erzeugt werden, wohin namentlich Sublimat und Bleiessig zu zählen sind. Ferner durch die Löslichkeit in Aetzkalilauge, und die Verdunkelung der Farbe, wie auch — jedoch wenn schon ansehnlichere Mengen vorhanden sind — aus dem eingeäscherten Rückstande, worin Kochsalz, kohlensaures Natron und phosphorsaurer Kalk vorgefunden werden.

Die Entwickelung des Ammoniaks beim Erhitzen solcher verdächtiger Flecke kann, wie oben ersehen, nicht für die Gegenwart des Blutes entscheiden. Wenn jedoch der Rest nachstehende Eigenschaften äußert, so kann um so gewisser die Existenz desselben angenommen werden:

1) Behandlung mit reinem kalten destillirten Wasser, wobei der verdächtige Rest sich in zwei Theile sondern wird, nämlich dem abgelagerten Eisenoxide, und in der überstehenden Flüßigkeit, das Blut gelöst.

2) Wird sich dieselbe röthlich färben, schäumen, und mit Säuren zersetzt werden.

3) Auch mit den genannten adstringirenden metallischen Salzen, Niederschläge erzeugen.

4) Werden die Rostflecke dem Einäscherungsprocesse im Platin-

löffel unterworfen, und nach der Lösung mit wenigem Wasser die Reaction auf salzsaure und phosphorsaure Salze (nach Art und Weise wie bei jenen respectiven Verbindungen weiter oben angezeigt worden ist) unternommen.

Dieses mögten wohl die Versuche seyn, die man mit geringen Quantitäten der Blutflecke anzustellen vermag. Kann man sich größere Mengen derselben verschaffen, so mögte ich noch die Engelhartschen*) ins Gedächtniß zurückrufen, und zwar, um die Identität des Blutes durch den Eisengehalt näher zu beweisen. Zu diesem Ende würden die Rostflecken in reinem Wasser gelöst, durch das Filtrum das mechanisch sich ablagernde Eisenoxid getrennt, und hierauf die filtrirte, das Blut haltende Flüssigkeit einem Strome von Chlorin ausgesetzt, wobei die Farbe in eine mehr aschgrau gefärbte übergehet, und die Consistenz mehr verdickt wird. Ich habe verschiedene Versuche dieser Art angestellt, und gefunden, daß die Reaction schon sehr empfindlich ist, selbst bei großen Verdünnungen des thierischen Stoffes. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt (bei größern Quantitäten des Blutes setzte ich auch noch Wasser hinzu) und nun der Reaction auf Eisen unterworfen, wobei sich das eisenblausaure Kali, die anthrazothionsaure Kaliverbindung, die Mekonsäure und Gallustinctur wirksam erzeigten. Eine ähnliche Wirkung deutete das Blutroth an, in welchem das Eisenoxid so versteckt vorhanden ist, daß entweder nur der Einäscherungsproceß oder obengenannte Operation die Gegenwart desselben zu bekunden im Stande sind.

---

*) Kastners Archiv der Naturwissenschaften, Jahrgang 1825.

§. 194.

Chevallier*) hat die Versuche auf andere Weise namentlich ausgedehnt. Er ließ Eisenfeile, mit etwas Wasser befeuchtet, längere Zeit (mehrere Monate) an einem Orte stehen, welcher den thierischen Ausdünstungen sehr ausgesetzt war, und andern Theils Eisenfeile mit etwas Blut angerührt dem Eintrocknen unterwerfen. Zur nähern Uebersicht bezeichnen wir bei diesen Versuchen die erstere Masse mit a. und die zweite mit b.

Beide Substanzen wurden nachfolgenden Untersuchungen unterworfen:

Untersuchung mit Wasser.

a) Vertheilte sich mit Wasser angerieben, wobei die Flüssigkeit durchs Kochen nicht zähe wurde. Filtrirt und abgeraucht, blieb ein sehr unbedeutender Rückstand.

Außerdem war die Substanz vor der Berührung mit Wasser, hart, brüchig, im Innern aus kleinen Zwischenräumen gebildet. Das Pulver noch von wenig ausgezeichnetem Geschmack

b) (das durch Blut oxidirte Eisen) vermischt sich unter Anreiben schwierig mit Wasser, und bildet kleine glutimöse Massen. Das stärkere Reiben bewirkt eine größere Verbreitung. Durch das Kochen wird die Flüssigkeit zähe, schäumet, und giebt filtrirt nach dem Abrauchen eine thierische Substanz, welche durch die Erhitzung einen beträchtlichen Theil Ammoniak entwickelt, und Kohle hinterläßt.

Außerdem war die Substanz für sich wenig hart, als bei a) dem durch Wasser oxidirten Eisen, ohne merkliche Zwischen-

---

*) Journal de chimie medicale I. 71. Brandes Jahresbericht 1826.

räume im Innern, das Pulver röthlichbraun, der rothen China verwandt, der Geschmack eigenthümlich bemerkbar, und fade.

Untersuchung mit Salzsäure.

a) Ist vollkommen in Salzsäure lösbar, die dunkelbraune Lösung wird durch blausaures Eisenkali mit der bekannten berlinerblauartigen Farbe gefällt.

b) Lößt sich zum Theil nur in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf, wobei die bräunliche Lösung durch das ebengenannte Prüfungsmittel bläulich grün gefällt wird. Die auf dem Filter gesammelte unauflösliche Materie ist getrocknet graulich schwarz, flockig, giebt durch den Verbrennungsproceß die Gasarten und Stoffe thierischer Abkunft; in einer Glasröhre erhitzt, Dämpfe, die das geröthete Lacmuspapier bläuen, und Platinlösung (in mehr concentrirtem Zustande) niederschlagen, wobei der Rückstand, wie die Kohle der verbrannten thierischen Körper, glänzt.

Wir finden daher hier die Gegenwart des Ammoniaks unbezweifelt.

Wohl zu berücksichtigen ist auch die Anwendung der Chlorine, nämlich auf die mit Wasser behandelte Substanz, nach dem Abfiltriren des unlöslichen Rückstandes. Ueberhaupt wird auch bei der Untersuchung mit Blut, stets durch die Säuren die bekannte Zersetzung der bluthaltigen Flüßigkeiten erfolgen, indem sich der Cruor abscheidet. Hiervon noch Einiges weiter unter.

Mit Schwefelsäure.

a) Ist hier gänzlich in verdünnter Schwefelsäure löslich;

b) jedoch nur theilweise, wobei der unlöslich flockige Theil durch Verbrennung die Producte thierischer Körper liefert.

Mit Aetzkali.

a) Mit verdünnter Lauge einige Minuten erhitzt, stellt eine ungefärbte Flüssigkeit dar, welche nach dem Filtriren, durch die Sättigung mit Säuren, einige weißliche Flocken abscheidet.

b) Liefert unter ähnlichen Umständen eine bräunliche Flüssigkeit, welche nach der Sättigung ebenfalls solche braun gefärbte Flocken trennt, jedoch in größerer Menge. Diese Flocken liefern bei der Erhitzung die bekannten thierischen Producte. —

§. 195.

Mit minderen Schwierigkeiten sind die Blutflecken ihrem Ursprunge nach zu entdecken, welche nicht mit metallischen Körpern in Verbindung treten, z. E. auf Leinewand, Kleidungsstücken u. s. w. verblieben. Man weicht dieselben in möglichst wenigem Wasser ein, und sucht auf diese Weise die Untersuchung vorzunehmen. Es ist übrigens bekannt, daß auch hier durch die Dauer der Zeit eine wesentliche Veränderung der Farbe von Statten geht und mehr oder weniger diese Letztere schwärzlich oder dunkel gefärbt erscheint.

Es ist bekannt, daß das frische thierische Blut an und für sich, dem Erkalten der Atmosphäre ausgesetzt, ohne daß eine immerwährende Bewegung der Masse statt findet, entmischt wird, indem sich nämlich der Blutkuchen (Cruor), und das Blutwasser (Serum) abscheidet. Ersterer ist eine Verbindung aus Blutroth und Faserstoff, Letzteres aus Wasser und Eiweißstoff. Wenn man nun bei gerichtlicher Untersuchung eine bedeutendere Quan=

tität, vielleicht veraltetes Blut, bei welchem beide Substanzen zwar vorhanden, jedoch in einem entwässerten Zustande vorhanden sind, als Corpus delicti hat, so wird ebenfalls die Lösung mit kaltem Wasser vorgenommen, wobei sich das Blutroth löst dagegen der Faserstoff coagulirt zurückbleibt. Wird das gelöste Blutroth bei gelinder Wärme zur Trockniß verdunstet, so erscheint es mit dunkelrother (bei entzündlichen Krankheiten, mehr schwarzer) Farbe, von glänzendem Ansehen, ohne besondern Geschmack und Geruch. Die durch Wasser gemachte Lösung ist sodann auch dunkler und durchsichtig, beim Erhitzen bis nahe zum Siedepuncte das Blutroth als eine dunkle geronnene Masse abscheidend, welches sich beim ferneren Eintrocknen nicht wieder so leicht in Wasser lösen wird.

Das Blutroth, in Verbindung mit dem Faserstoffe, so wie es im natürlichen Zustande vorkommt, wird nach dem Trocknen nicht so vom Wasser gelöst. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des Blutrothes, ist in der hell sich ablagernden Flüssigkeit gewöhnlich ein geringer Antheil von Natron vorhanden. Die Alkalien, besonders im ätzenden Zustande, lösen es mit purpurrother Färbung auf; durch die nachfolgende Neutralisation mit Säuren wird es wiederum niedergeschlagen, und nach Berzelius soll die im Ueberschuß zugesetzte Salzsäure das Blutroth in einen unlöslichen Zustand versetzen. — Zu bemerken ist noch, daß das durch die Mineralsäuren außer Salzsäure abgeschiedene und getrocknete Blutroth durch Essigsäure im gelösten Zustande versetzt wird. Die alkalische Lösung wird durch Alaun, salzsaures Zinnoxid (Oxidul), salpetersaures Quecksilberoxidul und deren Oxidsalze gefällt. — Die wäßrige Lösung des, aus dem Blutkuchen nach dem Trocknen gelösten, Blutrothes wird ebenfalls durch Galläpfelaufguß coagulirt abgeschieden.

Diese genannten Eigenschaften sind etwa noch zu verfolgen,

wenn die vorhanden gefundene (frische oder eingetrocknete) Blutmenge bedeutender, wie oben erwähnt, ist.

Uebrigens mache ich noch auf den von mir zu bestätigenden Umstand aufmerksam, wie bei mit Electricität angefüllter Atmosphäre, namentlich während einer anhaltenden Wärme, das thierische Blut nach seiner Zersetzung in Cruor und Serum, namentlich durch Ersteren, sowohl eine Ammoniak- als Blausäure-Bildung veranlassen kann, und dieser Umstand in mancher Beziehung daher noch zu berücksichtigen seyn mögte.

§. 196.

Das Blut mögte übrigens noch in manchen Fällen der Vergiftung einer Untersuchung würdig erachtet werden können, da nicht selten manche Gifte sich durch die Circulation zuerst mit selbigem verbinden, und hierauf der Tod erfolgt.

Monheim*) macht schon darauf aufmerksam, wie die Zinksalze, auch auf gewöhnlichen Wege dem Körper mitgetheilt, dennoch vom Blute absorbirt werden, und sich namentlich im Blute der Brusthöhle die Gegenwart des Zinks ermitteln läßt. Ebenso wie auch die Gallensubstanz von jenen adstringirenden metallischen Salzen afficirt wird. In allen diesen Fällen ist wohl am Zweckmäßigsten der Einäscherungsproceß zu empfehlen. Ueber die Ausmittelung des Kupfers im Blute, so wie die Art der Trennung des Eisens aus demselben, mache ich weiter unten in dem Nachtrage über „Kupfervergiftung" aufmerksam. —

---

*) Toxicologie 1 Bd. S. 155.

VI. Nachträge zur Ermittelung einiger, als giftig im ersten Theile verhandelten Substanzen.

Arsenik. (Vergl. 1. Bd. S. 1 — 58.)

Ich habe Gelegenheit gehabt, in den lehrreichen Vorlesungen der Herrn Professoren Mitscherlich und Rose auch Verschiedenes, diesen Punkt betreffendes in Erfahrung zu ziehen. Außerdem entnahm ich noch andere Methoden der Auffindung aus H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie. Uebrigens verweise ich auf den ersten Band der Toxicologie.

Die Reduction der arsenigten Säure geschieht auch zweckmäßig [Kupfertafel fig. 1.] folgendermaßen:

In der Glasröhre fig. 1, wird in der Spitze a. b. die arsenige Säure gebracht, auch das Gemenge des arsenigsauren oder arseniksauren Kalkes mit Boraxsäure rc. und in c. die ganze Kohle gelagert, da sonst Kohlenstaub leicht im vordern Theile der Glasröhre umhergestreut wird. Die Flamme des Löthrohrs wird nach c. geleitet, und durch die Erhitzung wird sich bald in x. metallischer Arsenik absetzen. Man feilt in d. e. die Röhre ab, um so das Corpus delicti vorzuzeigen.

Ebenso die Röhre von fig. 2. Es wird in a. die zu reducirende Substanz gebracht, in b. ein Stückchen Kohle und nun hier erhitzt (Weingeistflamme), wobei in c. der Arsenikspiegel erscheint.

Die Reduction des Schwefelarseniks geschieht folgendermaßen durch Wasserstoffgas am sichersten:

Es dient hierzu der Apparat fig. 3. Schwefelarsenik in der geringsten Menge wird mit einen Ueberschuß trocknen, kohlensauren Natrons zusammengerieben, und in einer kleinen Glasröhre von geringer Dimension festgestampft, die Röhre wird abgeschnitten, so daß etwa die Form von a. erscheint. Diese Röhre wird mit der Spitze zuerst in eine andere Röhre x. eingeschoben und nun dem Apparate einverleibt. Bei diesem ist b. die zur Wasserstoffgas Entwickelung bestimmte Flasche. Das Gas wird durch Chlorcalcium c. geleitet, und nachdem es nun den Apparat erfüllt, wird x. erhitzt. Das Wasserstoffgas bewirkt eine Reduction, und das hergestellte Arsenikmetall lagert sich im engern Theile der stets offenen Röhre x. Diese bleibt während der Operation geöffnet, um die Gasart (Schwefelwasserstoffgas) und das verdunstende Wasser abzuleiten.

In den Annals of philosophy XXI. pag. 391. wird auch vom Dr. Turner ein Nachtrag zur Auffindung des Arseniks nach Christisons Methode (1 Bd. d. Toxicologie) gegeben. So heißt es (Kastners Archiv Bd. 11. H. 3.):

In dem Falle, daß die erhaltene Menge des nach Christisons Verfahren (aus damit gewesenen Substanzen) geschiedenen Arseniks nicht hinreicht zur Darstellung unzweideutiger physischer Kennzeichen dieses Giftes, so operirt Turner so:

Hat man die Reduction durch schwarzen Fluß unter Anwendung von Hitze in der ungefähr 3 Zoll langen nnd $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Zoll weiten, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre bewirkt, so treibt man die Arsenikkruste durch erneuete Erhitzung in der Röhre so lange auf und ab, bis sie sich gänzlich oxidirt hat, wo alsdann glänzende Krystalle von arseniger Säure erscheinen, und sich unter der Loupe als Octaeder ausweisen. Kastner fügt hinzu, daß sich das Arsenikmetall sodann erst sublimire, nachdem die Entbindung des Kohlendampfes geschehen ist, wobei dessen Verdichtung

stets im untern Theile der Röhre, und zwar in sehr geringer Entfernung, von jenem Theile derselben, welcher in der Flamme weilt, erfolgt.

Vergleiche auch Geigers Magazin (Juli 25 S. 22. rc.)

Kalkwasser. Außer den im 1 Bd. angeführten Substanzen, welche die Fällung mit diesem Reagenze hindern, muß noch der Salpeter und Salmiak erwähnt werden. Der Salmiak, einer Flüssigkeit, worin sich arsenigsaurer Kalk befindet, zugesetzt, bewirkt die Verhinderung der sich fällenden Substanz, wobei sich das Fluidum aufhellt. *)

Schwefelsaures Ammoniakalkupfer. Es wirkt am besten, wenn arsenige Säure vorher mit Aetzkali zur neutralen Verbindung behandelt wurde.

Schwefelwasserstoffgas wird als das sicherste Entdekkungsmittel in Vorschlag gebracht [so auch nach Link **)]

Bei der arsenigen Säure erscheint die Flüssigkeit zuerst gelblich, beim Zusatz weniger Salzsäure sogleich der Opermentniederschlag. Alkali, namentlich Ammoniak im Ueberschuß, zerstört sogleich den Niederschlag. Verwechselt wird der N. wohl mit dem in einer sauren Cadmiumlösung. Dieser Letztere ist jedoch in Alkalien nicht lösbar. Uebrigens bildet sich der Niederschlag schon ohne Erwärmung.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt mit der durch Salzsäure gemachten sauren Lösung der Arseniksäure und deren Salzen einen gelben Niederschlag, der schneller erzeugt wird, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird. Sonst erst nach längerem Stehen. Durch Zusatz von Säuren entsteht in der Lösung auch durch Wasser=

---

*) S. Rose Handdbuch S. 130.

**) dessen toxicologische Vorlesungen.

stoffschwefliges Schwefelammonium ein Niederschlag. (Rose a. a. O. S. 74.)

Die Reduction geschieht nach oben erörterter Methode.

Nach H. Rose geschieht die Oxidation der arsenigen Säure am zweckmäßigsten durch Chlor, minder durch Salpetersäure.

Salpetersaure Silberlösung. Erzeugt in der etwas ammoniakalisch gemachten Lösung der arsenigen Säure den bemerkten gelben Niederschlag, in mehr Ammoniak und Salpetersäure löslich. Durch die Niederschläge von phosphorsauren Salzen hauptsächlich darin unterschieden, daß er in schwächern Säuren, als Essigsäure, schon lösbar ist.

In der Lösung der arseniksauren Salze wird ein brauner Niederschlag erzeugt, ebenfalls im Ammoniak und freier Salpetersäure löslich.

Bei den Vergiftungen durch Malerfarben.

Arsenik enthaltend wendet man die Reduction mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre (wobei der knoblauchartige Geruch entsteht) an. Will man einen Metallspiegel erhalten, so wird das arsenigsaure Kupferoxid mit Salzsäure gelöst, durch Ammoniak übersättigt, und eine überschüssige Quantität Ammoniakhydrosulfüre hinzugefügt, wodurch die arsenige Säure aufgelöst erhalten bleibt, und sich Kupferoxid als Schwefelkupfer fällt. Dieses wird durchs Filtrum getrennt, der N. mit Wasser ausgesüßt, und das Abspülwasser der filtrirten Flüssigkeit zugesetzt. Diese Flüssigkeit enthält Arsenikschwefel gelöst, den man mittelst Salzsäure vorsichtig abscheidet. Das ganze wird bis zur Entweichung des Schwefelwasserstoffgases erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt, und der auf den Filter verbleibende Schwefelarsenik mit Natron und Wasserstoffgas [Siehe oben] reducirt.

Nachtrag zur Ermittelung des Quecksilbers. Vergl. 1 Bd. S. 58 — 72.

Alle Niederschläge, Quecksilber enthaltend, werden, in einer Röhre mit Soda erhitzt, in reguliniſches Quecksilber zerlegt.

Die Chlorverbindungen des Quecksilbers (Sublimat, Quecksilberchlorid, Calomel, Quecksilberchlorür) müssen vermöge ihrer Verbindung mit Soda erhitzt werden.

Man operirt zur Entdeckung dieser Substanzen folgendermaßen:

Ist das Quecksilbersalz in einer Flüssigkeit gelöst, welche nicht viel organische Substanzen enthält, so siede man die Flüssigkeit mit weniger Salpetersäure, und lasse Hydrosulfüren hineingehen, wobei Schwefelquecksilber erzeugt wird. Dies wird mit Soda reducirt. Vermuthet man Sublimat, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit auf Salzsäure zu prüfen, indem vorerst durchs Erhitzen nicht die Hydrosulfüre weggeschaft wird, sondern man würde dabei einen Verlust von Salzsäure zu befürchten haben. Deshalb setzt man Cuprum sulphuricum hinzu, und erhält so Schwefelkupfer. Nach der Filtration schlägt man mit salpetersaurem Silberoxide die Salzsäure nieder. Ist bei einer sublimathaltigen Flüssigkeit viel Eiweiß vorhanden, so wird Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung äußern. Die Flüssigkeit könnte dann mit Salpetersäure gekocht werden, um hier die organische Substanz zu zerstören, wodurch Eiweiß coagulirt, und dann der Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff zugesetzt wird.

Am besten wird Chlorgas angewandt und hierdurch die Substanzen flockig niedergeschlagen. Das Metall bleibt gelöst und ist durch die bekannten Reagentien (1 Bd.) zu entdecken. Unter solchen Umständen kann jedoch die Salzsäure nicht quantitativ bestimmt werden.

Hat man eine breiartige oder feste Substanz, worin das Chlorid gemengt ist, so wird die Materie mit Wasser angerührt und Chlorgas durchgeleitet. Besser, man mengt die Materie mit kohlensaurem Kali oder Natron, dampft Alles bei gelinder Wärme ab, und unterwirft es der Destillation bei nach und nach verstärktem Feuergrade. Die organische Materie wird in verschiedene Producte zersetzt, wobei sich regulinisches Quecksilber im Halse ablagert. —

Nachtrag zur Ermittelung des Kupfers. Vergl. 1 Bd. S. 99 — 107.

Siehe angeführte Reagentien:

Wein, besonders Rothwein, bewirkt die Hemmung der Reaction nächst Zucker. (Vergl. 1 Bd. Ueber Einwirkung des Zuckers.)

Ammoniak bewirkt hier im Ueberschusse keine blaue Färbung, sondern eine schwärzliche.

Hydrosulfüren lassen keine Erscheinungen wahrnehmen, sondern die kupferhaltige Flüssigkeit wird heller gefärbt.

Eiweißhaltige Substanzen erzeugen, mit Kupfersalzen zusammengebracht, ein hellbläuliches Coagulum, im Uebermaße des Eiweißes löslich. Ammoniak löst dieses Coagulum mit bläulicher Farbe und Ammon. hydroth. erzeugt bräunliche Färbung ohne besondern Niederschlag.

Bei der Gegenwart des weißen Weins ist blausaures Kali (Kaliumeisencyamür) sehr wirksam, da Ammoniak Abweichungen äußert.

Tyllay aus Dijon theilt der societé de chimie medicale unter dem 9 Octbr. 1826 noch einige Untersuchungen über die Auffindung des Kupfers in thierischen Substanzen mit.

Es wurden 4 Gran Grünspan mit 8 Unzen Blut vermengt, abgedunstet und in Kohle verwandelt, sodann diese Letztere mit verdünnter Salpetersäure bei erhöheter Temperatur und filtrirt. In diese Flüssigkeit wurde ein starkes Galläpfeldekokt mit einem Zusatze von Ammoniak gegossen, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand, der, von der Flüssigkeit getrennt, geglüht, noch heiß wiederholt mit reiner und schwacher Salzsäure und hierauf mit Salpetersäure behandelt wurde. Die Erstere nahm das Eisen auf, und die Salpetersäure, welche das Kupfer enthalten konnte, wurde noch mit 2 Unzen destillirtem Wasser vermischt, im Ganzen daher gegen 5 Unzen Fluidum. Von dieser Letzteren 5 — 6 Tropfen in 2 Unzen Wasser gebracht, reichten hin, um die Gegenwart des Kupfers durch das eisenblausaure Kali und Ammoniak erkennen zu geben.

Außerdem führt der Verfasser an:

Die Wirkung der Gallussäure gegen die Kupfersalze ist so, daß ich mich davon, um das Kupfer aus einer Lösung in einer großen Menge Ammoniaks niederzuschlagen, mit Erfolg bedient habe. Jedoch mußte nach kurzer Zeit thierische Kohle hinzugefügt werden, um eine Entfärbung der Flüssigkeit zu veranlassen.

In der durch Ammoniak bewirkten Lösung wird durch kaustisches Kali nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag erzeugt, durchs Erhitzen schwärzlich werdend.

Kaliumeisen-Cyan erzeugt einen gelbgrünen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Durch das Löthrohr werden Kupfersalze leicht erkannt. Mit Borax und Phosphorsalz bilden sie in der äußern Farbe eine grüne, schöne Farbe; in der innern eine schmutzig braunrothe. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der innern Flamme ausge-

setzt, werden sie reducirt; man sucht durch Zerreiben der Kohle und Schlemmen, das regulinische Kupfer zu erhalten.

Nachtrag zur Ermittelung des Zinnes.
(Vergl. 1 Bd. S. 83 ꝛc.)

Zum Zinnoxide.

Der durch Hydrothionammoniak erzeugte Niederschlag von gelber Farbe ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wiederum lösbar. (H. R. a. a. O. S. 65.)

Schwefelwasserstoffwasser oder das Gas bewirkt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, welcher schneller durchs Erhitzen entsteht.

Vor dem Löthrohre werden sie leicht reducirt, indem man die Salze, mit Soda gemengt, der innern Flamme auf Kohle aussetzt. Zu einer grünen Perle von Phosphorsalz und Kupferoxid gesetzt, färbt sie das Zinnkorn in der Flamme braunroth, indem sich Kupferoxidul erzeugt.

Nachtrag zur Ermittelung des Zinkes.
(Vergl. 1 Bd. S. 89 — 92.)

Reduction. Die regulinische Darstellung des Zinkes ist schwierig, Löthrohrversuche bleiben jedoch sicher.

Die zinkhaltige (oxidirte) Substanz wird auf Kohle mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, und so die Kohle mit einem weißen Rauche von Zinkoxid beschlagen. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet, und durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, geben sie eine schöne grüne Farbe. *)

---

*) Rose a. a. O. S. 34.

Eben so kann Hydrothionzink behandelt werden. Bei diesen Operationen verflüchtigt sich zuerst Zink, wird aber schnell oxidirt. Salzsaurer Zink wird vorher mit Soda gemengt, da sich sonst flüchtiges Chlorzink bildet. Hat man Kupfer und Zink (Messing) zu erforschen, so ist es zweckmäßig zuerst in der sauern, gedachten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer wegzunehmen, und nachdem dieselbe wieder alkalisch geworden, das Zink. Breiartige Substanzen werden zuerst durch Chlor entfärbt.

Die durch phosphorsaure Salze erzeugten Niederschläge sind wiederum in Säuren, kaustischem Kali und Ammoniak lösbar.

Eben so ist der oxalsaure Niederschlag löslich in Ammoniak, Aetzkali und Säuren.

Zur Ermitteluug des Spießglanzes in gemischten Flüssigkeiten. (Vergl. 1 Bd. S. 73 u. s. w.)

Wir haben hier neuere Versuche von E. Turner (in Edinburgh medical and surgical journal Ialy 1827), welche die Empfindlichkeit verschiedener Reagentien auf das Spießglanz in gemischten Flüssigkeiten betreffen, zunächst die höchst verdünnten Solutionen des Brechweinsteins. Ich verweise übrigens auch hierbei auf den ersten Band meiner Toxicologie, Artikel Spießglanzpräparate.

Turner führt verschiedene Reagentien auf den Brechweinstein an, unter ihnen die Alkalien, Säuren (namentlich Salz- und Schwefelsäure), Galläpfelaufguß und Schwefelwasserstoffgas. Es wird hier erwähnt, daß Aetzkali, vorsichtig zu einer concentrir-

ten Lösung des Brechweinsteins gesetzt, einen häufigen weißen Niederschlag erzeugt, im überschüßigen Fällungsmittel wiederum lösbar. Bei einer sehr verdünnten Lösung bewirkt das Alkali jedoch keine Veränderung. Aetzammoniak erzeugt einen körnigen weißen Niederschlag in einer concentrirten Lösung des Brechweinsteins. Kohlensaures Ammoniak schlägt nichts daraus nieder, dahingegen sind die fixen kohlensauren Alkalien, so auch das Kalkwasser sehr empfindlich, so daß eine Lösung, 1 Gran des Spießglanzsalzes zu 1 Unze Wasser noch deutlich durch kohlensaures Kali und Kalkwasser weiß gefällt wurde, während das Aetzkali und Ammoniak nicht mehr deutliche Beweise der Existenz lieferten. Bei der zweifachen Verdünnung des angezeigten Verhältnisses wirkt Kalkwasser nicht mehr, jedoch liefert kohlensaures Kali noch einen Niederschlag. Bei der vierfachen Verdünnung hört aber auch diese Reaction schon auf.

Die Empfindlichkeit der Salzsäure und Schwefelsäure kommt der des kohlensauern Kalis gleich. Jedoch muß der Zusatz vorsichtig geschehen, da sonst ein Uebermaß derselben den Niederschlag wieder aufnimmt. Die Gallustinktur steht der Empfindlichkeit jener Reagentien nach. Bei 2 Gran des Brechweinsteins zu 1 Unze Wasser, wird nur noch eine Trübung erzeugt.

Unter allen Prüfungsmitteln zeichnet sich jedoch noch das Schwefelwasserstoffgas aus. Eine Lösung aus 1 Gran Brechweinstein und 8 Unzen Wasser, nimmt beim Hindurchleiten von jener Gasart eine Orange-Farbe an.

Bei der Erhitzung und nach vollkommener Sättigung mit Gas wird eine beträchtliche Menge Schwefelstibium abgeschieden. Dieses Letztere unterscheidet von einer physisch ähnelnden Verbindung des Schwefelcadmiums dadurch, daß es leicht lösbar in Aetzkali erscheint, und durch Wasserstoffgas, so wie Schwefelarsenik, reducirt wird.

Der Verfasser berührt auch mehrere Beobachtungen mit gemischten Flüssigkeiten angestellt. Es wurde in Wasser gelöster Brechweinstein mit Thee, Fleischbrühe, Milch und Bier in solchen Verhältnissen gemischt, daß 2 Gran Brechweinstein auf 4 Unzen Flüssigkeit kamen. Durch diese wurde gegen 20 Minuten lang ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, nachdem dieselben vorher mit Weinsteinsäure angesäuert, aufgekocht und filtrirt worden. In den drei ersten Flüssigkeiten entstand sogleich ein reichlicher Niederschlag, und in der Milch dann, nachdem dieselbe aufgekocht, worden.

Alle diese Niederschläge setzten sich leicht und mit der eigenthümlichen Farbe ab, ausgenommen beim Bier, welcher Niederschlag jedoch auf ein Filter gesammelt und getrocknet, dem Papiere die Farbe des Schwefelstibiums ertheilte. (Man vergleiche hiemit meine Beobachtungen im 1 Bde.)

Der Zusatz der Weinsteinsäure ist übrigens nothwendig, indem alle Niederschläge aus dem Brechweinstein durch die Prüfungsmittel bis auf den durch Schwefelwasserstoff, so wie auch durch thierische und vegetabilische Flüssigkeiten, in der Weinsteinsäure leicht lösbar erscheinen.

Die Niederschläge durch Kalkwasser, Salzsäure, verschwinden augenblicklich auf einen Zusatz von jener Säure; sodann wird auch von ihr die Verbindung des Gerbestoffes mit Stibiumoxid, erzeugt aus den Aufgüssen der Galläpfel, Chinarinden und Thees leicht aufgenommen. Bei einer Flüssigkeit, thierische Milch enthaltend, muß zugleich Salzsäure angewandt werden, indem durch diese Procedur der Käse vollständiger ausgeschieden wird. Als eine allgemeine Regel könnte man daher annehmen, daß bei Untersuchungen dieser Art, die verdächtiger Weise Brechweinstein enthaltende Flüssigkeit, mit 1 oder 2 Drachmen Weinsteinsäure und Salzsäure vermischt würde, sodann man sie ein Paar Minu-

ten zur Abscheidung gerinnbarer Substanzen kochen läßt, nachdem Erkalten eintrat, filtrirt und die Prüfung mit Schwefelwasserstoffgas vornimmt. Bei der Verjagung des überschüssigen Gases, wird sich bei dem Erhitzen das gedachte Schwefelstibium abscheiden.

Der Verfasser führt auch noch einige wichtige Beobachtungen über die Reduction des Niederschlages an. Die gewöhnliche Methode scheint ihm bei kleinen Portionen nicht sehr dem Zwecke entsprechend; daher empfiehlt er diejenige durch Wasserstoff. Es wurde in die Mitte einer 3 Zoll langen und $\frac{1}{4}$ Zoll weiten Glasröhre das trockne Schwefelmetall gebracht, und nun mittelst des pneumatischen Apparats Wasserstoff hinübergeleitet.*)

Die Zersetzung des Schwefelmetalles fing schon bei der ersten mäßigen Erhitzung über der Spirituslampe an, allein, um Alles vollständig zu bewirken und das Stibium zum Schmelzen zu bringen, mußte das Glas bis zum Rothglühen erhitzt, und in dieser Temperatur 5 — 6 Minuten erhalten werden. Zuletzt wurde die Löthrohrflamme zur Hülfe genommen.

Man findet je nach der Lage der Substanz das reducirte Metall in verschiedener äußerer Form, entweder in spongiöser Beschaffenheit, oder in kleinen Kügelchen. Die metallische Natur wird durch ein Drücken mit irgend einem stählernen Körper 2c. erkannt.

Es war dem Verfasser möglich, noch von $\frac{1}{10}$ Gran des Schwefelmetalls das reguliniſche Spießglanz darzustellen, dessen metallischer Glanz deutlich durch die Loupe erkannt werden konnte.

---

*) Vergleiche den im Nachtrage bei der Reduction des Schwefelarseniks beschriebenen Apparat.

Aus der Hälfte der Niederschläge, die aus einer Mischung von 2 Gran Brechweinstein mit Fleischbrühe und Milch dargestellt waren, erhielt der Verfasser deutliche metallische Körner.

Bei der Reduction des Niederschlages aus dem Biere fand der Verf. das reducirte Metall mit einer beträchtlichen Menge vegetabilischer Substanz begleitet, die natürlich als Kohle beigemengt war. Es wurde durch diesen Umstand der metallische Glanz beeinträchtigt, und hier wird der Rath ertheilt, das Gemenge in einer offenen Glasröhre bis zum Rothglühen über der Spirituslampe zu erhitzen, wobei sich das Stibium in Oxid verwandelt, welches nun als ein weißes Pulver sich in den obern Theil der Glasröhre ansetzt, und vermöge der physischen Eigenschaften schon zu erkennen ist.

Das wasserstoffschweflige Schwefelammonium erzeugt einen rothen Niederschlag, sich vollständig wieder in einem Ueberreste des Fällungsmittels lösend.

Die durch Alkalien (sowohl kaustische als kohlensaure) in den Antimonoxidsalzen erzeugten Niederschläge sind nach H. Rose nicht wieder lösbar in einem Ueberschusse des Fällungsmittels —

Antimoniumverbindungen werden leicht durch das Löthrohr erkannt. Sie werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda zu Metall reducirt, welches, wenn es geschmolzen ist, lange, ohne daß es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden

dicken, weißen Rauch entwickelt. Beim Abkühlen umgiebt sich die Kugel mit einem Netzwerk von Krystallen. Wenn das entzündete Korn in eine Papierkapsel geworfen wird, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und umherkreisend, wobei es eine bläuliche Färbung auf dem Papiere bewerkstelligt. Beim Zinnoxide ist diese gelb.

Verbesserungen.

pag. 26. §. 26. statt Pflanzenalkalden lies Pflanzenalkaloiden.

pag. 53. §. 51. statt Aqua laurocerari lies Aqua lauro-cerasi.

pag. 170 §. 151. statt Dr. Siclers lies Dr. Seilers.

statt Schubarts Chemie „neueste Auflage" 1827 lies 1829.

Fig: 1.

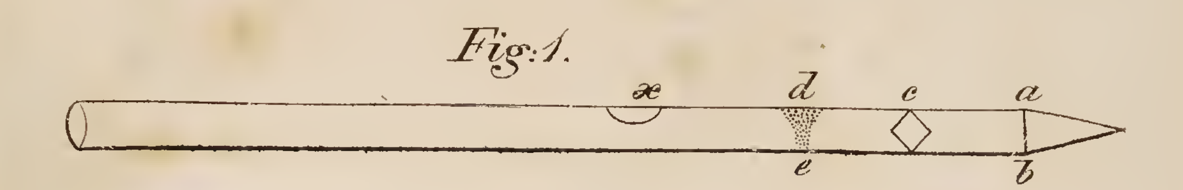


Fig: 2.

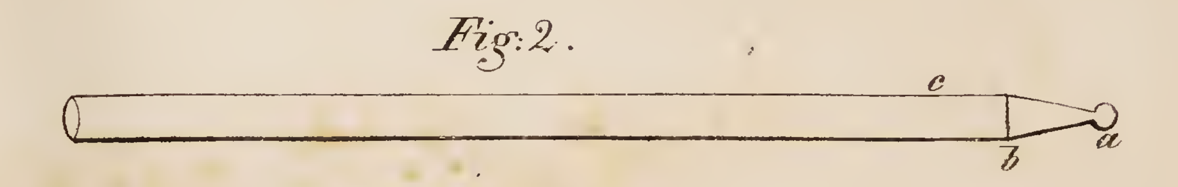
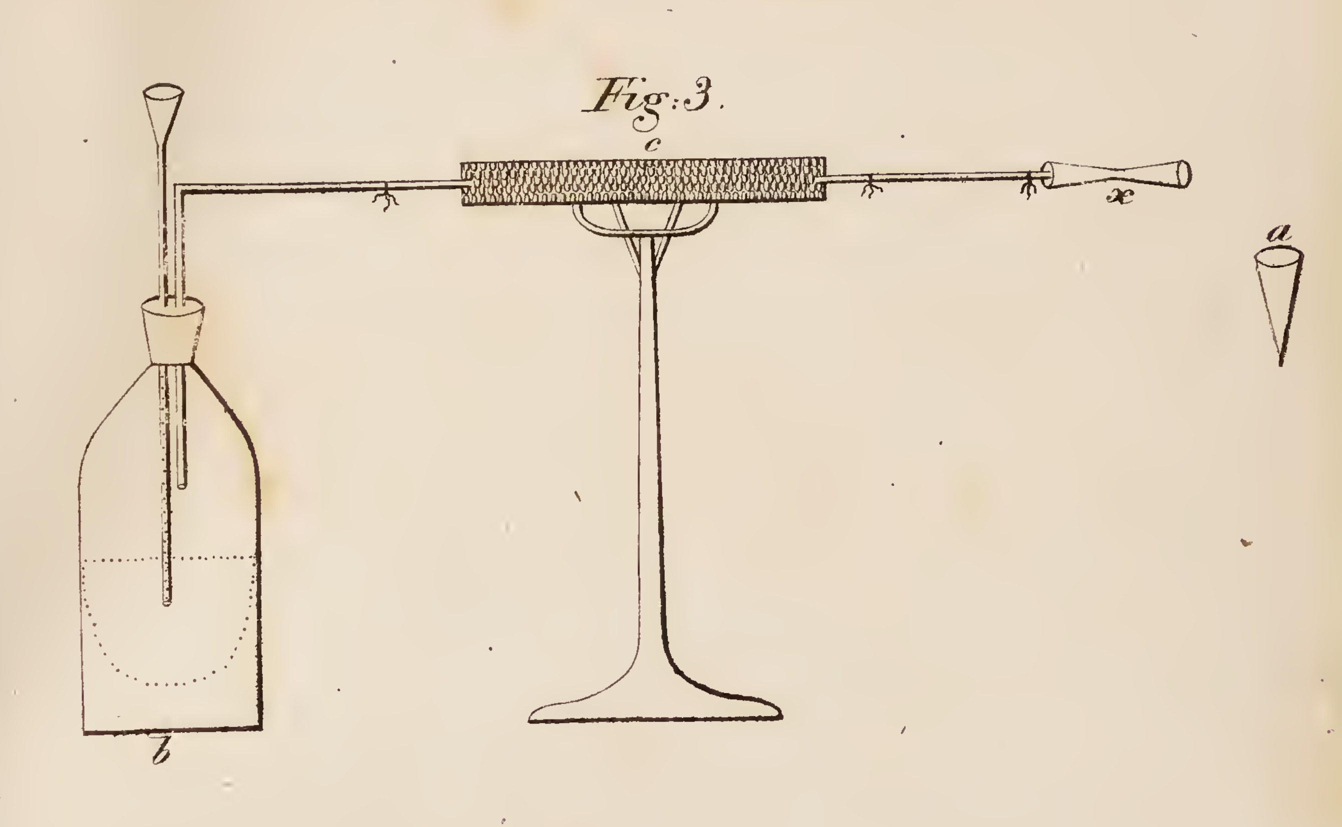


Fig: 3.



Zu Wittings Toxikologie 2ter Th.

